

T H E S E S
présentées
A LA FACULTE DES SCIENCES
d'Orsay
DE L'UNIVERSITE DE PARIS
pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
(mention SCIENCES)

par

Niyazi DELIORMANLI
(Ingénieur Chimiste)

1ère Thèse : Contribution à l'étude de la fixation de l'hydrogène
sulfuré par les oxydes de manganèse (III) et (IV).

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 08 JUL. 1968 devant la Commission d'Examen.

MM. André MICHEL, Président
Henri GUERIN } Examineurs
Pierre LECOCQ }

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES

d'Orsay

DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

(mention SCIENCES)

par

Niyazi DELIORMANLI

(Ingénieur Chimiste)

1ère Thèse : Contribution à l'étude de la fixation de l'hydrogène sulfuré par les oxydes de manganèse (III) et (IV).

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

devant la Commission d'Examen.

MM. André MICHEL, Président
Henri GUERIN } Examineurs
Pierre LECOCQ }

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA FIXATION DE L'HYDROGENE
SULFURE PAR LES OXYDES DE MANGANESE (III) ET (IV)

Niyazi DELIORMANLI

AVANT - PROPOS

Je ne saurais commencer à rédiger mes recherches qui entrent dans le cadre du programme de la société anonyme turque de l'industrie de l'azote (AZOT SANAYII T.A.S.) en Turquie, sans exprimer ma reconnaissance et mes remerciements à tous ceux qui m'ont aidé au cours de ce travail. Notamment, Monsieur le Professeur André MICHEL de la Faculté des Sciences de Paris, qui a bien voulu m'accueillir, guider mes recherches et me faire bénéficier, à tout instant, de ses nombreux aides et conseils; l'Association pour l'Organisation des Stages en France (A.S.T.E.F.) pour la bourse de recherche; Monsieur le Directeur général Abdulkerim DOGRU et Monsieur le Directeur général adjoint technique Hasan T. KUSHAN de la société (AZOT SANAYII T.A.S.) pour leurs aide et appui; MM. Emin CALISKAN, Mehmed Ali ASLANPENÇE, Yasar KORKUT pour leur aide aux travaux de laboratoire, et enfin ma femme Ismet et mes enfants pour leur soutien moral.

Paris, le 21 juin 1968.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA FIXATION DE L'HYDROGENE
SULFURE PAR LES OXYDES DE MANGANESE -(III) ET -(IV)

I N T R O D U C T I O N

Les nombreuses études qui continuent à être consacrées aux réactions entre les différents oxydes métalliques et l'hydrogène sulfuré montrent que ces réactions, qui sont à la base de la désulfuration des gaz industriels, présentent toujours autant d'intérêt. Ce sont surtout les oxydes de fer qui ont fait l'objet de ces études.

Malgré les travaux récents sur la texture, la structure, les caractères oxydants et les aptitudes catalytiques des oxydes de manganèse, la connaissance des réactions de fixation de l'hydrogène sulfuré par ces oxydes reste encore imprécise. C'est qu'ils ne sont apparus dans l'application industrielle pour l'extraction de l'hydrogène sulfuré des mélanges gazeux que vers 1931, alors que de là d'autres moyens d'élimination de l'hydrogène sulfuré étaient étudiés.

Un certain nombre de chercheurs se sont déjà intéressés à la fixation de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes de manganèse. Parmi ceux-ci nous citerons P'YANCOV et DRUTHININ; plus récemment CHAGUNAVA, DODONOV, BORZOVA et POKAEVSKAYA. Cependant, de cet ensemble de travaux, il n'est pas possible de dégager une



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554033_0005

interprétation complète de tous les phénomènes physico-chimiques qui accompagnent la réaction de fixation : La composition de la phase qui se forme lors de la réaction de fixation n'est pas connue exactement. La cinétique de la fixation et l'influence des caractères physico-chimiques de l'oxyde sur la vitesse de réaction sont aussi inconnues.

Dans la pratique industrielle de l'absorption, la vitesse de la réaction est une donnée souvent beaucoup plus importante que la connaissance de l'équilibre chimique. Pour le calcul d'un absorbeur, ce n'est pas toute la masse d'absorbant jusqu'à saturation qui intervient. C'est la vitesse d'absorption qu'il faudra connaître pour déterminer les dimensions de l'appareil. Ce manque de connaissances sur la vitesse de réaction d'absorption de l'hydrogène sulfuré par les oxydes de manganèse conduit, dans la pratique industrielle, à un emploi purement empirique basé, généralement, sur les expériences d'exploitation.

Nous nous sommes proposé d'examiner les caractères de la réaction de fixation de l'hydrogène sulfuré par les oxydes de manganèse -(III) et -(IV), de définir la composition de produits de sulfuration, d'étudier la cinétique de cette réaction et les facteurs de réactivité influençant cette cinétique et enfin d'établir ce qu'est le phénomène connu sous le nom de revivification. Les échantillons de divers oxydes de manganèse -(III) et -(IV) ont été préparés par les méthodes habituelles et ont des propriétés qui sont maintenant bien connues (1, 2, 3, 4).

La cinétique de la fixation de l'hydrogène sulfuré par un échantillon d'oxyde de manganèse a été déterminée par la mesure du volume de l'hydrogène sulfuré fixé, car cette méthode permet de suivre le phénomène d'une manière semi-continue. L'appareil utilisé est du même type que celui qu'employaient RICHARD SCHRADER et ses collaborateurs (5) à l'Académie des Mines de Freiberg, 1964. Il est tenu compte, comme il se doit, du volume nuisible, de la température, de la pression et de la tension de vapeur d'eau.

Nous avons fixé les valeurs d'un certain nombre de paramètres. Les oxydes sont sous forme de poudre fine telle que chaque grain a un diamètre inférieur à 0,075 mm. Ils sont additionnés de même quantité d'eau et sont essayés à la température de laboratoire (23°C) à pression constante (1 atm.). Avec les échantillons nous avons préparé une masse type de composition suivante, pour chacun d'eux :

0,5 g d'oxyde sec

1 g de sciure de bois sec

2,2 g d'eau distillée

Dans ces conditions les résultats sont reproductibles à ± 3 % près.

L'appréciation de la valeur d'un oxyde de manganèse en tant que matière épurante a été faite par la méthode dynamique-volumétrique de HOFSSASS modifiée par SCHRADER et HENNEK. Nous en donnons les détails dans le chapitre 1.1.3.

Les résultats de nos essais vont être exposés d'après le plan suivant :

1. Action de l'hydrogène sulfuré pur - ou dilué dans l'azote - sur les différents oxydes de manganèse -(IV) et -(III).
 - 1.1. Action de l'hydrogène sulfuré pur sur les oxydes de manganèse -(IV) et -(III).
 - 1.2. Actions successives de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes de manganèse -(III) et -(IV) en alternant les revivifications avec l'oxygène, in situ.
 - 1.3. Action de l'hydrogène sulfuré dilué dans l'azote sur les oxydes de manganèse -(III) et -(IV).
2. Action de l'oxygène sur les produits sulfurés obtenus.
Phénomène de revivification.
3. Action conjuguée de l'hydrogène sulfuré et l'oxygène sur les oxydes de manganèse -(III) et -(IV).
 - 3.1. Essais faits pour étudier la variation de fixation du mélange stoechiométrique en fonction du temps.
 - 3.2. Essais faits pour étudier la capacité de fixation de l'hydrogène sulfuré de différents oxydes de manganèse -(III) et -(IV).

4. Emploi d'oxydes naturels.

4.1. Essais de laboratoire.

4.2. Essais à l'échelle industrielle.

5. Conclusion générale.

C H A P I T R E

1. ACTION DE L'HYDROGENE SULFURE PUR - OU DILUE DANS L'AZOTE - SUR LES DIFFERENTS OXYDES DE MANGANESE -(IV) ET -(III)

1.1. Action de l'hydrogène sulfuré pur sur les oxydes de manganèse -(IV) et -(III)

1.1.1. Préparation des échantillons

1.1.1.1. Echantillons purs

a) Echantillon (MnO_2)

Cet échantillon a été préparé suivant ATTENBURROW et al (2) par addition d'une solution de MnSO_4 et d'une solution de NaOH à une solution de KMnO_4 à chaud. Après lavage à l'eau et séchage à 120°C pendant 14 heures, l'oxyde de manganèse -(IV) analysé correspond à la formule $\text{MnO}_{1,95}$. Il est de la variété gamma, mal cristallisé et se rapproche de la ramsdellite. Sa surface spécifique est de l'ordre de $240 \text{ m}^2/\text{g}$ environ (14).

b) Echantillon (MnO_2)

L'échantillon a été préparé suivant KOLTHOFF et SANDEL (4). Une solution de MnSO_4 est acidifiée avec H_2SO_4 et traitée à chaud par une solution de KBrO_3 . Après 15 minutes d'ébullition le précipité est filtré, lavé à l'eau, puis séché à 120° pendant 14 heures. L'oxyde analysé répond à la formule $\text{MnO}_{1,97}$. Il est de la variété gamma, mal cristallisé et se

rapproche de la ramsdellite (3). Sa surface spécifique est de l'ordre $260 \text{ m}^2/\text{g}$ environ (13).

c) Echantillon (MnO_2)

Cet échantillon a été obtenu par déshydratation et oxydation simultanées du sesquioxyde hydraté $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MnOOH) à 300° à l'air. Ce dernier a été préparé par addition d'ammoniaque à une solution de sulfate de manganèse -(II), en présence d'eau oxygénée (3).

L'échantillon c répond, d'après l'analyse, à la formule $\text{MnO}_{1,97}$. Le produit de départ $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ très mal cristallisé conduit à la formation de MnO_2 également mal cristallisé (9). Ce dernier se rapproche de la pyrolusite. Sa surface spécifique ($> 135 \text{ m}^2/\text{g}$) est plus grande que celle de MnO_2 obtenu par décomposition du nitrate de manganèse -(II) (Echantillon d) (13).

d) Echantillon (MnO_2)

L'échantillon a été préparé suivant P. PASCAL (3), en calcinant à l'air, vers 300°C le nitrate de manganèse -(II). Le produit ainsi obtenu est purifié par traitement répétés à l'acide nitrique bouillant, suivis de lavage à l'eau et séchage en présence d'air à 120°C . Le produit analysé répond à la formule $\text{MnO}_{1,93}$. Il est de structure quadratique et correspond à la pyrolusite. Sa surface spécifique est de l'ordre $135 \text{ m}^2/\text{g}$ environ (13).

e) Echantillon (Mn_2O_3)

Une suspension aqueuse et alcaline (NaOH) du carbonate de manganèse fraîchement précipité à été traitée par Cl_2 à la température ambiante jusqu'à précipitation complète de sesquioxyde de manganèse hydraté.

Après filtration, lavage à l'eau et séchage à $150^\circ C$ pendant 4 heures, le produit analysé correspond à la formule $MnO_{1,48}$. Il est de structure cubique (11).

f) Echantillon (Mn_2O_3)

Par addition d'une solution de $MnSO_4$ à une solution diluée de NaOH on précipite d'abord $Mn(OH)_2$: Cette suspension est oxydée par un courant d'air pendant 24 heures. Après filtration, lavage à l'eau et séchage à $150^\circ C$ pendant 4 heures, le produit analysé répond à la formule $MnO_{1,40}$. Il est de structure cubique (11).

g) Echantillon ($MnOOH$)

Cet échantillon est obtenu par addition d'ammoniaque à une solution de sulfate de manganèse -(II) en présence d'eau oxygénée. Après filtration, lavage à l'eau et séchage à 120° pendant 4 heures le produit formé répond approximativement à la formule $MnOOH$. Il est de structure monoclinique et correspond à la manganite (3).

h) Echantillon (Mn_2O_3)

La décomposition thermique et oxydation simultanées du MnCO_3 à 600°C donne un oxyde de $\text{MnO}_{1,47}$. Il est de structure rhomboédrique (11).

1.1.1.2. Echantillons contenant l'adjuvant

a₁) Echantillon (MnO_2 + 5,2 % Fe_2O_3)

a₂) Echantillon (MnO_2 + 4,3 % Fe_2O_3)

La préparation de ces deux échantillons est la même que celle de l'échantillon (a). Seulement on a employé, au lieu d'une solution de MnSO_4 pur, une solution du mélange $\text{MnSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. L'oxyde de fer -(III) est coprécipité.

b₁) Echantillon (MnO_2 + 13,8 % Fe_2O_3)

En partant d'une solution du mélange $\text{MnSO}_4 + \text{FeSO}_4$ on a suivi la méthode de préparation que celle de l'échantillon (b). Fe_2O_3 est coprécipité.

d₁) Echantillon (MnO_2 + 3,7 % Fe_2O_3)

Cet échantillon est obtenu par décomposition thermique d'un mélange $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Le mode opératoire est le même que celui de l'échantillon (d).

d₂) Echantillon (MnO_2 , K_2O)

C'est un produit noir de décomposition thermique du KMnO_4 à 300°C . Après lavage successif à l'eau et séchage à 120°C

il est employé pour les essais de sulfuration. Il est un manganite complexe de potassium.

1.1.2. Principe du procédé de sulfuration et raison de son choix

La réaction de fixation s'accompagnant d'une variation du nombre de molécules de la phase gazeuse l'étude cinétique peut être effectuée aisément par la méthode volumétrique. Nous avons choisi la méthode volumétrique-dynamique de HOFSSASS modifiée par SCHRADER et HENNEK.

On prépare un mélange intime de la masse à partir de 0,5 g d'oxyde + 1 g de sciure de bois + 2,2 g d'eau. Le mélange ainsi obtenu a une consistance convenable. L'allègement de la matière par de la sciure la rend beaucoup plus perméable aux gaz, facilite et permet la diffusion externe précisément d'adopter des vitesses de passage du gaz sensiblement plus élevées pour une même perte de charge. D'autre part, on évite ainsi la localisation de réaction. De l'eau ajoutée au mélange permet de fixer de l'oxyde, mécaniquement, sur la sciure et aide à la stabilité thermique de la masse, car la réaction est exothermique. Ce sont de tels mélanges que l'industrie emploie.

La masse préparée est placée dans une petite colonne d'aluminium et on fait passer, à l'aide de 2 burettes à gaz (fig. 1), 100 cm³ H₂S à travers de celle-ci, en un temps voisin de une minute. Le gaz qui n'a pas réagi passe dans l'autre burette où il est mesuré. Le volume de H₂S absorbé indique la

quantité fixée par 1 minute de contact. L'expérience est répétée en faisant passer chaque fois 100 cm^3 de H_2S , à travers de la matière. La somme de quantités de volumes absorbés, jusqu'à la saturation complète, donne le volume total de l' H_2S absorbé pendant les passages, en fonction du temps puisque le temps de chaque passage est connu. Les volumes sont ramenés aux conditions normales (0°C , 760 mm Hg).

Les raisons qui ont motivé le choix de ce procédé de fixation sont les suivantes :

a) Ce procédé permet de suivre le phénomène d'une manière facile. La perte de temps est minimum.

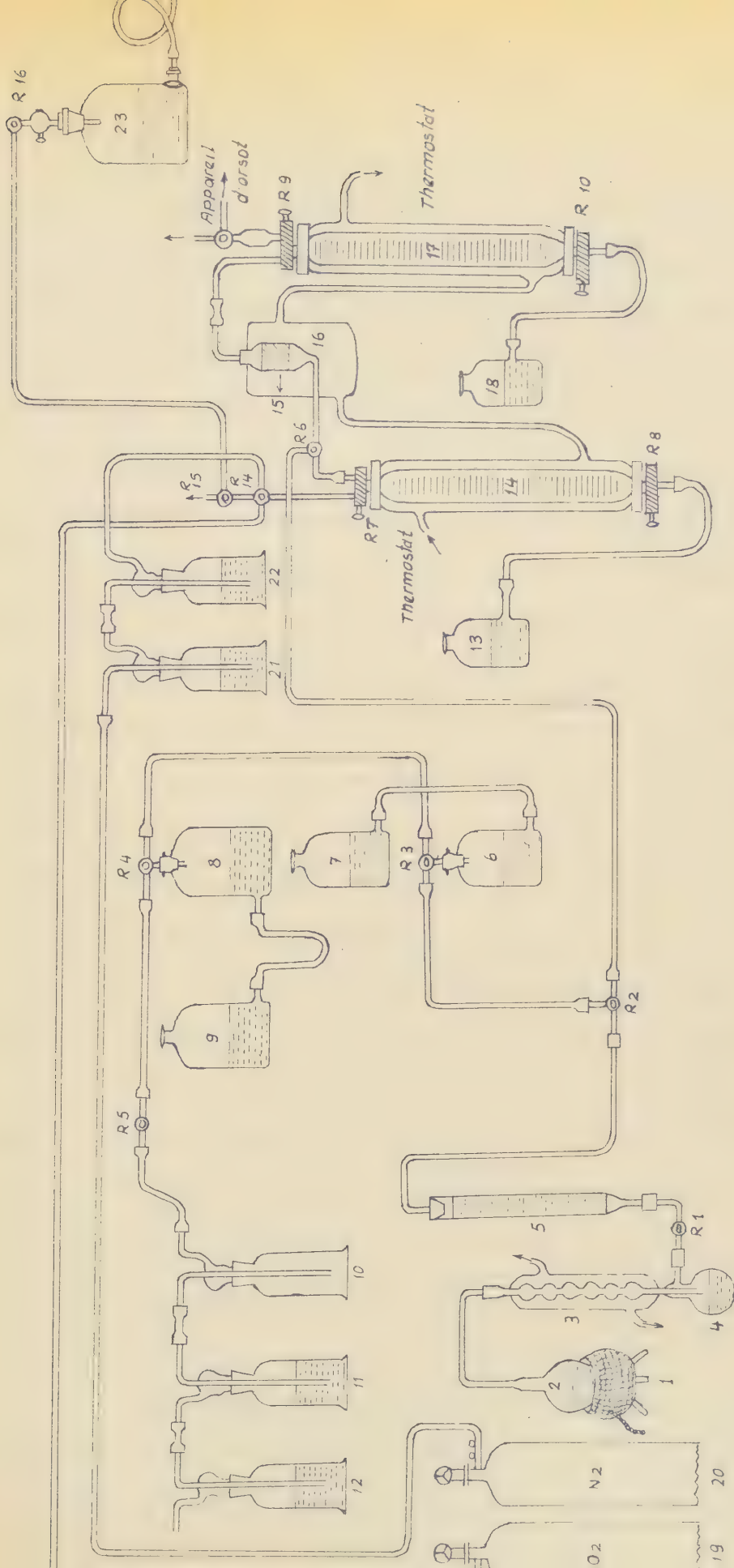
b) On réalise une fixation volumétrique-dynamique pendant laquelle la diffusion externe entre la surface géométrique apparente de l'échantillon et la phase H_2S peut être rendue assez rapide.

c) On freine l'augmentation de la température et réalise ainsi, pratiquement, une fixation isotherme à la pression atmosphérique.

d) Le même procédé est utilisable pour les essais de revivification.

1.1.3. Appareillage utilisé pour la sulfuration et la revivification

Pour étudier l'action de H_2S sur les oxydes de manganèse nous avons construit l'appareil représenté sur la figure 1.



1. Appareil Schématique pour la préparation, conservation et fixation de H_2S .

1. Chauffe-Ballon.

2. Ballon de préparation de H_2S (Sol. KHS + Sol. $MgCl_2$)

3. Réfrigérant.

4. Ballon d'eau condensée

5. Colonne d'élimination de O_2 (FeS + sciure de bois)

6 7 8. 9. Gazomètres à H_2S

10. Flacon laveur vide.

11-12. Flacons laveurs contenant Sol. KOH

13-18. Flacons de niveau.

14 17. Burettes à gaz...

15. Masse épurante à essayer

16. Thermostat.

19-20. Tubes à O_2 et N_2

21 22. Flacons laveurs contenant solution pyrogallol + KOH

23-24. Gazomètres à gaz à l'eau

R1, R2, R3, Robinets

Il est du même type que celui qu'employaient SCHRADER et HENNEK à l'Académie des Mines de Freiberg (5) et permet de mesurer la variation du volume de H_2S pendant la fixation. La première partie de l'appareil constitue le générateur à H_2S . Ce dernier est obtenu en chauffant dans un ballon un mélange des solutions KHS et $MgCl_2$ (fig. 1, n° 1,2), ce qui donne un gaz particulièrement pur. La vapeur d'eau est condensée à l'aide d'un réfrigérant 3 et le condensat tombe dans le ballon 4. L'oxygène est extrait à l'aide d'une colonne 5 remplie de FeS plus sciure de bois.

La mise en service du générateur s'effectue de la façon suivante : On chauffe, à l'aide d'un chauffe-ballon 1, le mélange des solutions de KHS et $MgCl_2$ dans le ballon 2. La vapeur d'eau se condense dans le réfrigérant 3 et de l'eau formée tombe dans le ballon 4. Pour bien purger le générateur on envoie le H_2S formé, en manoeuvrant R_2 , R_3 , R_4 et R_5 dans les flacons 11 et 12 qui contiennent de la solution de potasse, jusqu'à ce qu'on n'aperçoive aucune bulle de N_2 dans le flacon 11.

Avec l' H_2S ainsi purifié on remplit les réservoirs 6 et 8 en manoeuvrant R_3 , R_4 , R_5 et les flacons 7 et 9. Les réservoirs contiennent de la solution saturée de $NaCl$. Ils sont peints en noir pour empêcher la diffusion de la lumière qui provoque la décomposition de H_2S . L'eau salée des réservoirs est saturée de H_2S .

La deuxième partie de l'appareil utilisé est essentiellement constituée de deux burettes à gaz 14, 17 et d'un petit

réacteur en aluminium 15. Tous sont thermostatés par des gaines parcourues par un courant d'eau à température constante. Les burettes et leurs flacons de niveau 13, 18 contiennent de la solution saturée de NaCl.

La mise en service de cette deuxième partie de l'appareil s'effectue de la façon suivante : On purge le système à l'aide de H_2S d'un des réservoirs 6, 8, en manoeuvrant R_2 , R_3 , R_4 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} et les flacons de niveau 7, 9, 13, 18 d'après la technique connue. On introduit successivement l' H_2S dans les burettes 14, 17 et on le chasse après à l'atmosphère.

Dès que la purge est terminée on remplit de nouveau la burette 14. L'oxyde à essayer est introduit dans le réacteur 15, en enlevant le couvercle de celui-ci et en le fermant tout de suite.

On prélève à l'aide de la burette 14; $100\text{ cm}^3 H_2S$ exactement, d'un réservoir (6 ou 8) et on l'envoie, en manipulant R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} et les flacons 13 et 18 sur la masse 15 de telle manière que le temps de passage soit à peu près de 60 secondes. Le reste de l' H_2S non fixé se récupère dans la burette 17. Après on le chasse à l'atmosphère de la hotte ou bien dans une solution de potasse où il est absorbé. Cette opération est répétée jusqu'à la saturation voulue. Il est nécessaire d'indiquer que le temps entre deux passages est de une minute, approximativement.

Les auteurs déjà cités ont donné la définition de la "Sulfuration" qui est définie par 15 passages. Aussi proposent-ils les définitions de l'activité et la capacité de sulfuration de la manière suivante :

L'activité d'une masse est la quantité de H_2S en cm^3 absorbée par 1 g de celle-ci pendant un passage. Par exemple, supposons qu'au cours d'un passage de 100 cm^3 d' H_2S sur 1 g de masse soient absorbés 70 cm^3 du gaz. L'activité est alors $70 \text{ cm}^3/\text{g}$ ou simplement 70 %.

La capacité de sulfuration d'une masse est la quantité d' H_2S absorbée par 1 g de celle-ci pendant 15 passages. Aussi peut-elle être représentée en pourcentage, comme l'activité.

Ces résultats permettent de tracer :

- 1°) La courbe différentielle représentant les activités en fonction du nombre de passages ou du temps.
- 2°) La courbe intégrale donnant la quantité d' H_2S totale absorbée en fonction du nombre de passages ou du temps (fig. 2).

Cet appareil est utilisable pour la fixation de H_2S dilué par un inerte (N_2 par exemple). La burette 14 est mise en communication avec un tube de N_2 . Ce dernier passe d'abord dans une solution de pyrogallol fortement alcaline (KOH), pour extraire l' O_2 qui se trouve comme impureté dans l'azote technique. En manoeuvrant R_{14} , R_7 , R_8 et en abaissant le flacon de niveau 13 on introduit dans la burette 14 le volume voulu de N_2 . On complète après avec H_2S . Avant de mettre la masse dans le réacteur

on envoie ce mélange dans la burette 17 en soulevant le flacon 13 et en abaissant le flacon 18. En même temps on ouvre les voies R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} . Après on envoie le mélange dans la burette 14, et on répète cette opération 3-4 fois pour avoir un mélange homogène de composition connue de H_2S et N_2 . Avec ce mélange on purge le système et on prépare de même façon un mélange $H_2S + N_2$. On introduit la matière dans le réacteur et on envoie le mélange à travers celle-ci dans la burette 17. La masse fixe une partie de H_2S du mélange. Le reste est récupéré dans la burette 17 et on le mesure. Après, on le chasse au dehors. Un passage ainsi terminé est suivi d'un autre, comme dans le cas précédent. Le mélange se prépare dans 2 autres burettes.

Le même appareil est utilisable pour étudier l'action conjuguée de H_2S et O_2 . Aussi peut-on, naturellement, l'employer pour le phénomène de revivification avec l'oxygène.

1.1.4. Méthodes analytiques

Notre travail nous a conduit à suivre la nature et la pureté des échantillons et des produits sulfurés obtenus, par l'analyse chimique. Celle-ci a essentiellement porté sur les éléments : Manganèse, Fer, Oxygène actif, Soufre combiné (S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-}) et Soufre libre.

1.1.4.1. Dosage du Manganèse

Nous avons été amené à doser le manganèse en présence de fer dans les oxydes de manganèse artificiels ou naturels. La méthode que nous avons utilisée est celle de KOLTHOFF and

SANDEL (4). Les prises d'essai attaquées par HCl sont séchées jusqu'à disparition complète de HCl. On oxyde alors Mn^{2+} par $KBrO_3$ en présence de H_2SO_4 0,8-1 N à l'ébullition pendant 10 minutes.



Le précipité est filtré et lavé avec de l'eau chaude. On met le filtre avec le précipité dans le bécher de précipitation, ajoute la solution de KF pour complexer le fer et acidifie avec H_2SO_4 . On ajoute KI et titre ensuite I_2 libéré par $Na_2S_2O_3$ N/10 - 1 ml de $Na_2S_2O_3$ N/10 correspond à 2,774 mg de Mn. La méthode donne les résultats reproductibles à $\pm 0,5$ %.

1.1.4.2. Dosage du Fer

Pour le dosage du Fer dans les échantillons nous avons suivi la méthode classique de RUTLAND-ZIMMERMANN dans l'ouvrage de TREADWELL-MARCEL, BOLL (6).

La prise d'essai attaquée par HCl est réduite à chaud avec un léger excès de la solution de $SnCl_2$. Après refroidissement on oxyde l'excès de $SnCl_2$ par $HgCl_2$. On ajoute alors une solution de $(H_3PO_4 + MnSO_4)$ et on dose avec la solution N/10 de $KMnO_4$ jusqu'à l'apparition d'une teinte rose stable pour quelques secondes.

1.1.4.3. Dosage de l'Oxygène actif

Pour le dosage de l'Oxygène actif nous avons suivi la méthode iodométrique de KOLTHOFF et BELCHER (4) qui permet de

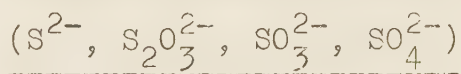
travailler en présence de fer. Cette méthode est basée sur la réaction :



Le fer étant complexé par H_3PO_4 ne gêne pas la réaction.

150 mg de prise d'essai sous forme de poudre fine sont mis dans un petit erlenmayer avec 20 ml de H_3PO_4 4N. On ajoute trois fois 300 mg de NaHCO_3 pour chasser l'air. On ajoute alors 1-1,5 g de KI et bouche l'erlenmayer. On attend jusqu'à dissolution totale de MnO_2 , à l'abri de la lumière pour empêcher la décomposition photochimique de KI. I_2 libéré équivalent à l'oxygène actif est titré avec une solution N/10 de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

1.1.4.4. Dosage du Soufre combiné



Nous avons été amené à doser le soufre combiné qui se trouve dans les phases solides obtenues au cours de la sulfuration et la revivification sous forme de sulfure, thiosulfate, sulfite et sulfate de manganèse en suivant HEMMELER, MAMBERTO cités dans le Nouveau Traité de Chimie Minérale, P. PASCAL (3), t. XIII, Fasc. II, p. 1426-1427 et 1429. en tenant compte du mode opératoire de G. CHARLOT (7).

Le mélange des phases solides est introduit dans un bécher et on ajoute un petit excès d'acétate de cadmium en solution aqueuse : on agite avec une baguette de verre pour transformer le sulfure de manganèse en sulfure de cadmium. Ce dernier

étant résistant à l'oxydation dans l'air. Le précipité qui se compose du sulfure de cadmium, du soufre libre et de la sciure de bois est séparé par lavages à l'eau chaude répétés et filtration. Le précipité est transvasé dans un bécher avec le filtre. On ajoute un volume déterminé de la solution N/10 d'iode puis un peu de HCl concentré. L'hydrogène sulfuré déplacé par HCl réagit sur l'iode et l'excès de ce dernier est titré par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/10. On calcule ainsi le soufre combiné sous forme de sulfure.

Le filtrat est divisé en trois parties égales. Dans une partie on détermine l'ion sulfat à l'aide de BaCl_2 . On additionne d'abord de formol en excès qui complexe l'ion sulfite. On acidifie avec l'acide chlorhydrique; on ajoute du chlorure de baryum en excès pour précipiter le sulfate de baryum en cas de présence de sulfate.

Dans la deuxième partie on détermine par iodométrie la quantité totale des ions sulfite et thiosulfate.

Enfin, dans la troisième partie, l'ion sulfite est déterminé seul par combinaison avec le formol.

1.1.4.5. Dosage du Soufre libre

Le Soufre libre est déterminé par différence entre le soufre total qui est connu par mesure du volume de H_2S au cours de la fixation et le soufre combiné.

1.1.5. Equations des réactions de fixation

Pour déterminer les équations des réactions de fixation il faut connaître les produits formés. En appliquant les méthodes citées dans 1.1.4 nous avons trouvé que le rapport soufre libre/soufre en sulfure reste voisin de 1 pour les échantillons de MnO_2 et 1/2 pour ceux de Mn_2O_3 . Il faut donc libeller les réactions de fixation



qui sont déjà connues.

Dans ces réactions, les pouvoirs oxydants et fixants de MnO_2 et Mn_2O_3 sont particulièrement marquants. Elles s'accompagnent toujours, dans notre régime de travail au moins, de formation de sulfite, thiosulfate et sulfate dûs aux réactions secondaires. Le soufre oxydé correspond, à peu près, à 3 % du soufre total fixé pour MnO_2 ; il est 1-1,5 % pour Mn_2O_3 .

1.1.6. Cinétique de la réaction de fixation de l'hydrogène sulfuré par l'oxyde de manganèse -(IV)

1.1.6.1. Généralités

La réaction de fixation de l' H_2S par les oxydes de manganèse est une réaction solide-gaz qui s'effectue à la surface d'oxyde. Les différences de réactivité constatées d'un oxyde à l'autre et pour un échantillon donné au cours de la réaction sont la conséquence d'une surface spécifique plus ou moins grande. Il

nous paraît donc intéressant d'étudier parallèlement les variations de la réactivité et des facteurs de réactivité qui influent sur l'étendue et la caractéristique de la surface de l'oxyde.

L'étude des réactions hétérogènes se révèle extrêmement ardue. Même dans le cas où la diffusion des espèces chimiques est suffisamment rapide pour n'être pas limitative, la complexité des étapes successives menant à la transformation des réactifs confère des caractères très particuliers à la cinétique des phénomènes. La réaction résulte en effet de deux groupes de processus qui peuvent être très différents dans leurs mécanismes : les processus qui provoquent la formation de l'interface réactionnel, et ceux qui assurent l'avancement de celui-ci.

Par ailleurs, le caractère hétérogène de ces réactions impose un certain nombre de règles dans la conception et dans la conduite des expériences. C'est ainsi que le choix de l'appareillage et celui de l'échantillon solide, en particulier, posent des problèmes délicats.

C'est en tenant compte de ces idées générales que nous avons choisi parmi les nombreuses méthodes, celle de SCHRADER et HENNEK (1964) qui, reprenant et perfectionnant les essais de HOFSAESS, déduisent de la quantité de l' H_2S fixé par l'oxyde de fer d'une manière dynamique-volumétrique la réactivité de ce dernier.

1.1.6.2. Résultats de fixation et leur expression

Avec la méthode dont nous avons donné les détails dans les chapitres 1.1.2 et 1.1.3 nous avons déterminé, à température constante, les volumes de H_2S absorbé par 0,5 g d'échantillon. D'autre part, nous avons supposé comme P.W.M. JACOBS et F.C. TOMKINS et KALESORY TRAORE (8) que la réaction se développe à partir de "centres" situés sur la surface du solide. Le nombre de ces "centres" sera ainsi proportionnel à la surface du cristal, et dans le cas de solides pulverulents, à la masse du solide. C'est pour cette raison que nous avons préparé nos tableaux et courbes de fixation pour 1 g de matière en multipliant par 2 les résultats obtenus pour 0,5 g d'échantillon.

Nous avons donné, dans le tableau I, les résultats de fixation de H_2S par 4 différents échantillons de MnO_2 et tracé les courbes correspondantes sur la figure 2, avec en abscisses le temps en seconde et en ordonnées le volume de H_2S absorbé en cm^3 . La réaction de fixation de H_2S par MnO_2 étant suivie par des variations du volume absorbé en fonction du temps, c'est à partir des courbes $y = f(t)$ que se fait l'analyse cinétique du phénomène. A chaque valeur du volume absorbé y et du temps t correspond une valeur de $\frac{dy}{dt}$ qui représente la "vitesse de fixation".

Pendant la réaction, l'échantillon s'use, l'oxyde se transforme en produits sulfurés. Aussi devons-nous rapporter à chaque instant la vitesse de fixation à la masse d'oxyde présente

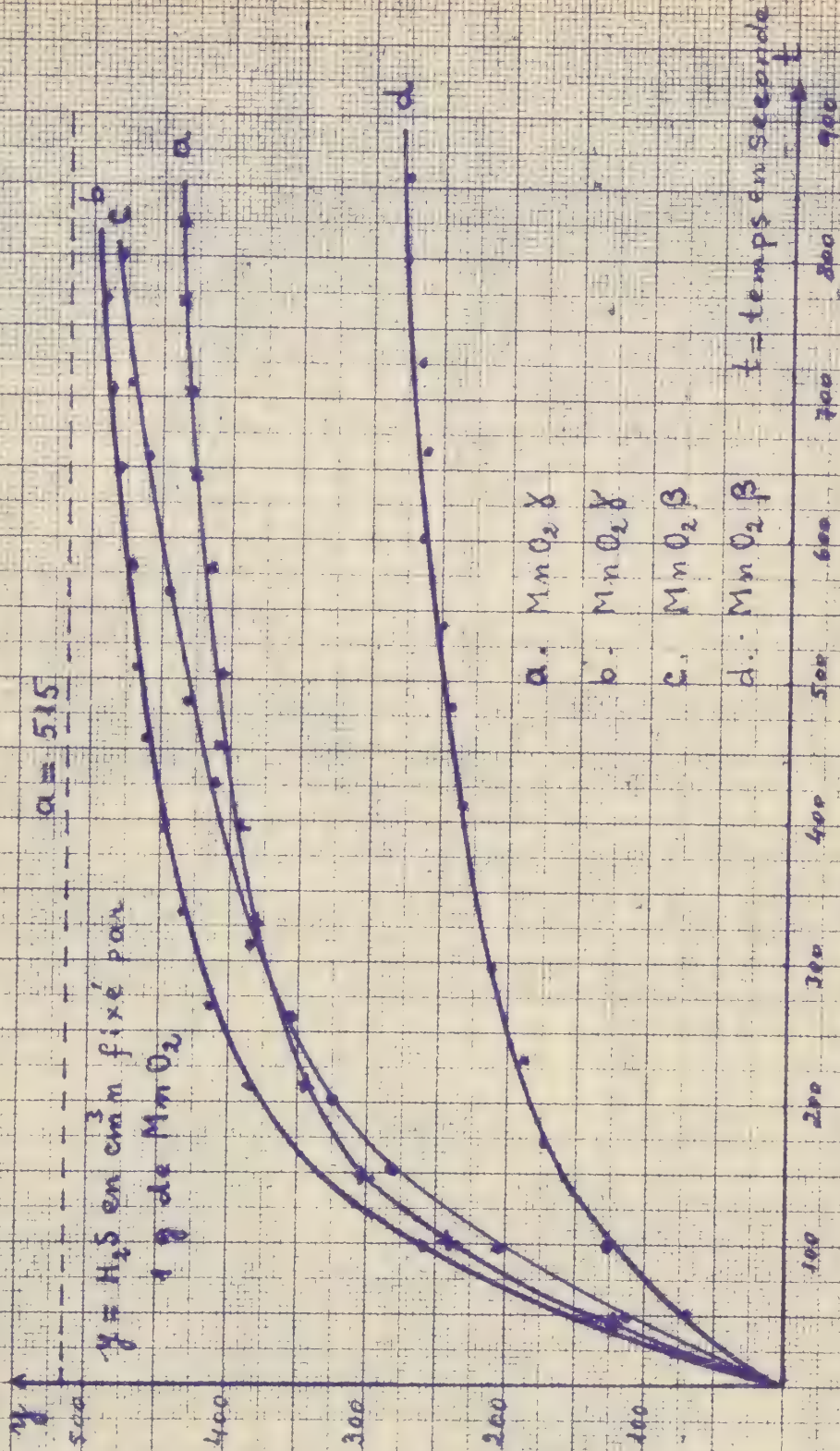


Fig. 2. Fixation de H_2S par les différents MnO_2

Tableau I : Fixation de H_2S par l'oxyde de manganèse -(IV)

Nombre de passages	H_2S en cm^3 n fixé par 1 g de MnO_2							
	Echantillon a		Echantillon b		Echantillon c		Echantillon d	
	temps en sec.	H_2S en cm^3 n	temps en sec.	H_2S en cm^3	temps en sec.	H_2S en cm^3	temps en sec.	H_2S en cm^3
1	47	136,46	51	133,91	46	123,75	56	79,14
2	97	236,28	102	254,39	96	215,64	111	144,82
3	150	304,76	154	337,71	147	282,74	172	179,64
4	208	342,87	210	386,00	201	326,91	236	200,98
5	269	364,32	268	413,01	256	357,43	300	217,89
6	330	381,15	329	431,18	311	382,00	366	231,52
7	391	344,35	391	444,94	368	400,76	432	243,67
8	453	405,74	453	466,40	425	416,78	498	254,18
9	516	414,65	516	465,40	483	430,27	561	262,06
10	579	422,40	579	472,77	541	442,24	623	269,94
11	642	428,84	643	478,66	599	452,86	684	277,66
12	705	435,27	706	484,55	657	462,13	746	285,54
13	768	440,88	770	489,30	715	470,56	808	292,93
14	832	446,49	834	491,76	773	478,49	870	300,32
15	896	452,10	898	494,21	831	456,58	932	307,38

Echantillon (a) : est de la variété MnO_2^α

Echantillon (b) : est de la variété MnO_2^α

Echantillon (c) : est de la variété MnO_2^β

Echantillon (d) : est de la variété MnO_2^β

p pour exprimer la "réactivité spécifique" des oxydes étudiés

$$R = \frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{p}$$

Si nous représentons le degré de saturation d'oxyde de manganèse étudié par x, pour 1 g d'échantillon p égal à 1 - x. Donc, l'équation de la réactivité spécifique peut se donner sous forme de

$$R = f(x) = \frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{1-x} = \frac{v}{1-x} \text{ cm}^3/\text{sec.g} \quad (1)$$

C'est la courbe représentative de cette fonction $R = f(x)$ qui caractérise la "réactivité intégrale" d'un oxyde de manganèse vis-à-vis de H_2S .

Remarquons à ce moment que x peut représenter le "degré d'avancement" de fixation. C'est-à-dire, si nous représentons le volume de H_2S fixé par 1 g d'oxyde par y à l'instant t et celui qui est nécessaire pour la saturation totale ($t = \infty$) par a, il vient :

$$x = \frac{y}{a} \quad (2)$$

Appliquons ces mêmes dérivations à l'échantillon a. Le tableau II rassemble les données pour cet échantillon. La courbe $y = f(t)$ est de la forme

$$y = \frac{a \cdot t}{t+b} \quad (3)$$

y représente le volume de H_2S en cm^3 fixé par 1 g d'échantillon. t, le temps en seconde. a et b sont des constantes.

La courbe de fixation $y = f(t)$ est bien représentée par (3). Les constantes a et b sont, pour l'échantillon (a), respectivement 510 et 100; soit

$$y = \frac{510 \cdot t}{t+100} \quad (4)$$

qui nous donnera empiriquement la variation du volume de H_2S fixé, en fonction du temps.

Il existe une petite période d'induction provenant probablement de la désorption des gaz (N_2 , CO_2 , ...). Cette période écoulée les quantités de H_2S fixées peuvent être calculées, généralement, avec une erreur relative de 2-3 % environ, ce qui est admissible largement, surtout pour l'usage pratique industriel.

Donnons maintenant la signification physique des constantes a et b de l'équation (3) :

a est la quantité de l'hydrogène sulfuré fixée par 1 g d'oxyde de manganèse -(IV) pendant le temps infini ($t = \infty$); elle ne dépend que de la quantité (masse) de l'échantillon d'oxyde de manganèse -(IV).

Quant à b , elle signifie le temps de demi-réaction, c'est-à-dire, le temps pendant lequel la moitié de l'hydrogène sulfuré nécessaire à saturer 1 g d'oxyde de manganèse -(IV) sera fixé. Mathématiquement dit : Quand $y = \frac{a}{2}$, $t = b$. La constante b représente encore le rapport $\frac{a}{v_0}$ (v_0 = vitesse initiale) que nous démontrerons à propos de la vitesse de réaction. Autrement dit : b est le rapport entre la quantité maximum et la vitesse maximum

Tableau II : Résultats de fixation de H_2S par MnO_2 (échantillon a) à température ambiante et pression atmosphérique.

passages	t = temps en sec.		y = H_2S en cm^3 n fixé par 2x0,5g de MnO_2		Différences entre les résultats calculés et trouvés	Erreur relative sur le résultat calculé en %	$y_n - y_{n-1}$	$t_n - t_{n-1}$	Vitesse moyenne $V_m = \frac{y}{t}$	Vitesse réelle calculée dy/dt
	Pour chaque passage	Total des passages	Trouvé par l'expérience	Calculé à l'aide de la formule $y = \frac{510 \cdot t}{t-100}$						
1	47	47	136,46	163,06	26,60	16,31	136,46	47	2,90	2,43
2	50	97	236,28	251,11	14,83	5,90	99,82	50	2,00	1,30
3	53	150	304,76	306,00	1,24	0,04	68,48	53	1,30	0,81
4	58	208	342,87	344,70	1,83	0,05	38,11	58	0,65	0,53
5	61	269	364,32	374,50	10,18	2,67	21,45	61	0,37	0,37
6	61	330	381,15	391,40	10,25	2,60	16,83	61	0,28	0,27
7	61	391	394,35	406,13	11,78	2,90	13,20	61	0,21	0,21
8	62	453	405,74	419,58	13,84	3,30	11,39	62	0,18	0,16
9	63	516	414,65	427,20	12,55	2,90	8,91	63	0,14	0,13
10	63	579	422,40	434,90	12,50	2,90	7,75	63	0,12	0,11
11	63	642	428,84	441,27	12,43	2,81	6,44	63	0,10	0,10
12	63	705	435,27	445,40	10,13	2,27	6,43	63	0,10	0,08
13	63	768	440,88	451,24	10,36	2,29	5,61	63	0,09	0,06
14	64	832	446,49	455,27	8,78	1,92	5,61	64	0,09	0,06
15	64	896	452,10	458,80	6,70	1,46	5,61	64	0,09	0,05
16	64	960	457,71	461,90	4,21	0,91	5,61	64	0,09	0,05

de fixation. b dépend alors de tous facteurs qui influent la vitesse de réaction.

1.1.6.3. Vitesse de la réaction de fixation

Dans le tableau II nous avons donné les quantités d'accroissement de volume $\Delta y = y_n - y_{n-1}$ correspondant à celles de temps $\Delta t = t_n - t_{n-1}$. A partir de ces quantités nous avons calculé la vitesse moyenne de fixation.

$$V_m = \frac{\Delta y}{\Delta t} \text{ cm}^3/\text{sec}. \quad (5)$$

pour chaque intervalle.

D'autre part, nous avons établi la vitesse réelle $\frac{dy}{dt}$ en différenciant l'équation (3) et en appliquant à (4), tel que

$$y = \frac{a \cdot t}{t+b}$$

$$y \cdot t + y \cdot b = a \cdot t$$

$$y \cdot dt + t \cdot dy + b \cdot dy = a \cdot dt$$

$$t \cdot dy + b \cdot dy = a \cdot dt - y \cdot dt$$

$$(t + b) dy = (a - y) dt$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{a-y}{t+b} = v \quad (6)$$

et en mettant $a = 510$; $b = 100$ nous avons

$$v = \frac{dy}{dt} = \frac{510-y}{t+100} \text{ cm}^3/\text{sec}. \quad (7)$$

Les chiffres donnés dans la colonne de $\frac{dy}{dt}$ du tableau II sont calculés à l'aide de l'équation (7)

La comparaison des résultats trouvés et calculés dans le tableau II d'après (5) et (7) nous montre que l'équation (4)

et ses dérivées (7) sont largement suffisantes pour étudier la fonction de fixation $y = f(t)$, et la vitesse de cette dernière $\frac{dy}{dt} = v = f'(t)$.

L'équation (6) nous permet de calculer la vitesse initiale v_0 .

$$v_0 = \left(\frac{dy}{dt} \right)_0 = \frac{a}{b} \text{ cm}^3/\text{sec.} \quad (8)$$

$t \longrightarrow 0$

L'équation (8) nous montre que pour un échantillon de 1 g, testé de même façon, plus a est grand et plus b est petit, plus v_0 est grande, c'est-à-dire plus la masse est active.

De (8) nous pouvons écrire

$$b = \frac{a}{v_0} \quad (9)$$

$$a = v_0 \cdot b \quad (10)$$

(9) nous dit que b est le rapport entre la quantité maximum de H_2O fixée et la vitesse maximum de fixation dont nous avons déjà parlé en 1.1.6.2.

(10) nous dit alors que b est le temps nécessaire pour saturer la masse en admettant que la vitesse de fixation soit constante. Donc, plus b est petit, plus le temps nécessaire pour saturer totalement l'échantillon étudié sera court.

La résolution de l'équation (3) d'après t nous donne

$$y = \frac{a \cdot t}{t + b}$$

$$y \cdot t + y \cdot b = a \cdot t$$

$$y.b = a.t - y.t$$

$$yb = (a-y)t$$

$$\frac{yb}{a-y} = t, \quad (11)$$

Si nous remplaçons dans (6) t avec sa valeur dans (11) nous obtenons

$$v = \frac{dy}{dt} = \frac{a-y}{\frac{yb}{a-y} + b} = \frac{a-y}{\frac{yb+ab-yb}{a-y}} = \frac{a-y}{\frac{ab}{a-y}} = \frac{(a-y)^2}{ab}$$

$$v = \frac{dy}{dt} = \frac{1}{ab} (a-y)^2 \text{ cm}^3/\text{sec}. \quad (12)$$

D'autre part, si nous remplaçons dans (6) y par sa valeur dans (3) nous obtenons

$$\frac{dy}{dt} = \frac{a - \frac{a.t}{t+b}}{t+b} = \frac{\frac{a.t+ab-a.t}{t+b}}{t+b} = \frac{\frac{a.b}{t+b}}{t+b} = \frac{a.b}{(t+b)^2}$$

$$\frac{dy}{dt} = a.b \left(\frac{1}{t+b} \right)^2 \text{ cm}^3/\text{sec}. \quad (13)$$

Les équations (12) et (13) nous permettent de calculer la vitesse de réaction de fixation à partir d'une seule variable.

1.1.6.4. Réactivité spécifique, résistivité spécifique et réactivité intégrale

Dans le chapitre 1.1.6.2. nous avons donné la définition de la "réactivité spécifique" et son équation (1).

Si nous remplaçons dans l'équation (1), x par sa valeur dans (2) et $\frac{dy}{dt}$ avec celle dans (12) nous avons

$$R = \frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{1-x} = \frac{(a-y)^2}{ab} \cdot \frac{1}{1-\frac{y}{a}} = \frac{(a-y)^2}{ab} \cdot \frac{a}{a-y}$$

$$\begin{aligned}
 R &= \frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{1-x} = \frac{(a-y)^2}{ab} \cdot \frac{1}{1-\frac{y}{a}} = \frac{(a-y)^2}{ab} \cdot \frac{1}{\frac{a-y}{a}} \\
 &= \frac{(a-y)^2}{ab} \cdot \frac{a}{a-y} = \frac{a-y}{b} \\
 R &= \frac{1}{b} (a-y) \quad \text{cm}^3/\text{sec.g} \quad (14)
 \end{aligned}$$

ou bien en remplaçant y dans cette dernière par sa valeur dans (3),

$$\begin{aligned}
 R &= \frac{1}{b} \left(a - \frac{a \cdot t}{t+b} \right) = \frac{1}{b} \left(\frac{a \cdot t + a \cdot b - a \cdot t}{t+b} \right) = \frac{1}{b} \cdot \frac{a \cdot b}{t+b} \\
 R &= \frac{a}{t+b} \quad \text{cm}^3/\text{sec.g} \quad (15)
 \end{aligned}$$

La comparaison de cette formule (15) avec la formule de fixation (3) en 1.1.6.2 nous montre que

$$y = \frac{a \cdot t}{t+b} = \frac{a}{t+b} \cdot t = R t$$

et

$$R = \frac{y}{t} \quad (16)$$

Les formules (14), (15), 16) nous permettent de calculer les réactivités des différents oxydes de manganèse -(IV).

Nous introduisons ici une définition de la "résistivité spécifique" de fixation avec l'expression $\rho = \frac{1}{R}$.

D'après (14), (15) et (16) cette expression peut s'écrire

$$\rho = \frac{1}{R} = \frac{b}{a-y} = \frac{t+b}{a} = \frac{t}{y} \quad (17)$$

Pour $t = 0$, $y = 0$. Donc, la résistivité spécifique à l'origine

$$\rho_0 = \frac{1}{R_0} = \frac{b}{a}.$$

D'après (8) en 1.1.6.3. le rapport $\frac{a}{b} = v_0$, d'où

$$\rho_0 = \frac{1}{R_0} = \frac{1}{v_0} \quad \text{et} \quad R_0 = v_0 \quad (18)$$

La résistivité spécifique à l'origine est égale à l'inverse de la vitesse initiale de fixation. La réactivité spécifique à l'origine est égale à la vitesse initiale.

La résistivité spécifique est une grandeur mesurant la résistance chimique de MnO_2 vis-à-vis de H_2S . Elle indique le temps nécessaire pour que $1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{S}$ soit absorbé par 1 g de MnO_2 . Son unité de mesure est $\text{g}.\text{sec}/\text{cm}^3$.

D'après (16) la réactivité spécifique indique la quantité de H_2S fixée par unité de temps par 1 g de MnO_2 .

Si nous remplaçons b dans (14) par sa valeur dans (9) nous avons

$$R = \frac{1}{a/v_0} (a-y) = \frac{v_0}{a} (a-y) = v_0 \left(\frac{a-y}{a} \right) = v_0 \left(1 - \frac{y}{a} \right)$$

$$\text{Donc, d'après (2) } \frac{y}{a} = x$$

$$R = v_0 (1 - x) \quad \text{cm}^3/\text{sec.g} \quad (19)$$

La courbe de cette fonction $R = f(x)$ caractérise la "réactivité intégrale" d'un oxyde de manganèse -(IV) vis-à-vis de l'hydrogène sulfuré comme l'équation (1) en 1.1.6.2.

L'équation (19) correspondant à une ligne droite de la pente v_0 , la représentation graphique est facile, quand on sait v_0 . Dans notre cas, d'après (8) $v_0 = \frac{a}{b}$, donc on peut la calculer à partir de la formule (3). Cette méthode permet de

comparer les réactivités de différents oxydes de manganèse -(IV).

A partir de (19) nous pouvons obtenir par différenciation

$$\begin{aligned} dR &= -v_0 \cdot dx \\ -\frac{dR}{dx} &= v_0 \end{aligned} \quad (20)$$

L'abaissement de la réactivité par unité de degré de saturation est constant et égal à la vitesse initiale.

Plus l'oxyde est réactif, plus l'abaissement de sa réactivité en fonction du degré de saturation est fort.

A partir de l'équation (12) nous pouvons écrire

$$v = \frac{dy}{dt} = \frac{1}{ab} (a-y)^2 = \frac{a}{b} \left(\frac{a-y}{a} \right)^2 = \frac{a}{b} \left(1 - \frac{y}{a} \right)^2$$

D'après (2) et (8) $\frac{y}{a} = x$ et $\frac{a}{b} = v_0$;

nous avons donc

$$v = \frac{dy}{dt} = v_0 (1-x)^2 \quad (21)$$

(21) nous donne la vitesse de réaction en fonction du degré de saturation.

Nous avons donné sur les figures 4-9 les variations de la vitesse, de la réactivité et de la résistivité en fonction du temps, du volume de H_2S absorbé et du degré de saturation.

bleau III : Valeurs de différentes fonctions servant à l'analyse cinétique de la réaction de fixation de H_2S par MnO_2 (échantillon a).

en sec.	$y = \text{H}_2\text{S}$ en cm^3 n fixé par 1g de MnO_2		$x = \frac{y}{a}$ degré d'avancement		$\frac{t}{x} = g(t)$, temps de réaction unitaire		$\Delta\left(\frac{t}{x}\right)$		Δt	$\Delta\left(\frac{t}{x}\right)/\Delta t$	
	trouvé par expé- rience	calculé par $y = \frac{510xt}{t+100}$	trou- vé $a=510$	calcu- lé $a=510$	trouvé	cal- culé	trou- vé	cal- culé	trou- vé	trou- vé	cal- culé
0	0,00	0,00	0,00	0,00	-	100	-	-	0	-	1
47	136,46	163,06	0,27	0,32	175,65	147	-	47	47	-	1
97	236,28	251,11	0,46	0,49	208,90	197	33,25	50	50	0,67	1
50	304,76	306,00	0,60	0,60	251,02	250	42,12	53	53	0,88	1
08	342,87	344,70	0,67	0,68	309,39	308	58,37	58	58	1,00	1
69	364,32	374,50	0,71	0,75	376,56	369	67,17	61	61	1,10	1
30	381,15	391,40	0,75	0,77	444,56	430	65,00	61	61	1,06	1
91	394,35	406,13	0,77	0,79	505,66	491	64,10	61	61	1,05	1
53	405,74	419,58	0,79	0,82	569,65	553	64,00	62	62	1,03	1
16	414,65	427,20	0,81	0,84	634,65	616	65,00	63	63	1,03	1
79	422,40	434,90	0,83	0,85	699,07	679	64,42	63	63	1,04	1
42	428,84	441,27	0,84	0,86	763,50	742	64,43	63	63	1,04	1
05	435,27	445,40	0,85	0,87	826,27	805	62,77	63	63	1,01	1
68	440,88	451,24	0,86	0,88	888,40	868	62,13	63	63	0,99	1
32	446,49	455,27	0,87	0,89	950,30	932	61,90	64	64	0,97	1
96	452,10	458,80	0,89	0,92	1010,75	996	60,45	64	64	0,94	1
60	457,71	461,90	0,90	0,95	1069,67	1060	58,92	64	64	0,92	1

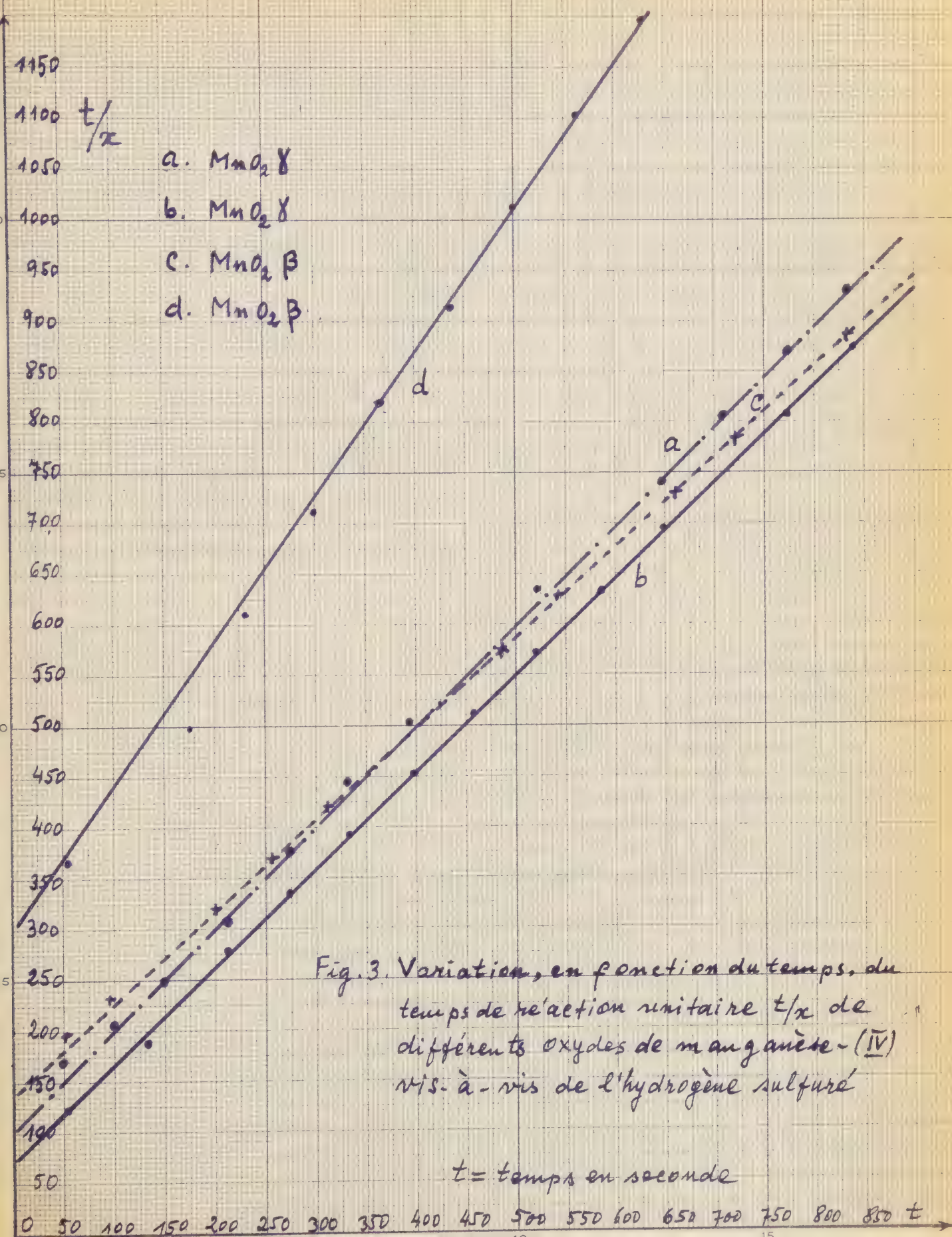
1.1.6.5. Caractère de la vitesse de fixation

Comme on voit dans le tableau IX, les volumes moléculaires des oxydes de manganèse -(IV) et -(III) sont plus faibles que celui de sulfure de manganèse -(II). Donc d'après la référence (12) (G. PANNETIER et P. SOUCHAY - CHIMIE GENERALE, CINETIQUE CHIMIQUE, MASSON et Cie Ed. Paris 1964, p. 347) le produit de la réaction (MnS) couvre le réactif (MnO_2). Il n'y a plus libre accès par H_2S , de l'interface réactionnel et pour accéder à celui-ci - pour que l'interface réactionnel soit alimenté en réactifs et qu'il puisse progresser - il faut que H_2S se fasse un chemin à travers la croûte continue du produit formé ($\text{MnS} + \text{S}$), en d'autres termes, qu'il diffuse à travers celui-ci.

La réaction entre MnO_2 et H_2S étant rapide, le déroulement de la réaction est alors commandé par cette diffusion. C'est pour cette raison que la notion d'ordre, si importante en cinétique homogène, perd sa signification. Nous nous bornerons à l'étude de la fonction $t/x = g(t)$ (le temps de réaction unitaire en fonction du temps) en utilisant les données du tableau III. Les courbes pour 4 échantillons de MnO_2 sont sur la fig. 3.

Quant à la constante de vitesse nous l'avons considérée, dans le même esprit que précédemment, comme le facteur constant $1/ab$ de la formule de vitesse (12) obtenue par différenciation de l'équation de fixation (3).

$$v = \frac{dy}{dt} = \frac{1}{ab} (a-y)^2$$



Pour l'échantillon (a) de MnO_2 , $a = 510$, $b = 100$,
donc

$$K = \frac{1}{510 \times 100} = 1,96 \times 10^{-5}$$

1.1.6.6. Résultats obtenus avec les autres échantillons d'oxydes de manganèse -(IV) et leur comparai- son

Nous avons étudié la cinétique de la fixation de l'hydrogène sulfuré par les autres échantillons (b, c, d) de l'oxyde de manganèse -(IV). Les résultats sont donnés dans le tableau I et les courbes de fixation sur la figure 2. Ils nous montrent qu'une loi de fixation

$$y = \frac{a.t}{t+b}$$

est encore valable. Les résultats obtenus pour quatre échantillons d'oxydes de manganèse -(IV) étudiés sont récapitulés à l'aide de formules applicables dans le tableau IV.

D'après ces résultats nous pouvons conclure que l'analyse cinétique du phénomène de fixation de l'hydrogène sulfuré par les divers types d'oxyde de manganèse -(IV) peut se faire en mesurant le volume de l'hydrogène sulfuré fixé en fonction du temps. Les courbes obtenues sont assimilables à courbes de formule générale $y = a.t/t+b$, où a et b sont des constantes. Mais elles sont différentes d'un échantillon à l'autre. a correspond à la quantité de l'hydrogène sulfuré en cm^3 nécessaire pour saturer complètement 1 g d'oxyde de manganèse -(IV), donc reste

pratiquement constante pour tous les échantillons. Les petits écarts de la valeur de a explicables par la composition chimique des échantillons d'oxyde de manganèse qui ne sont généralement pas stoechiométriques et sont déficients en oxygène. La constante a est une grandeur de capacité de fixation de l'échantillon étudié.

Quant à la constante b elle signifie, d'après (3), le temps de demi-réaction. Plus b est grand, plus l'oxyde de manganèse -(IV) étudié est peu actif; donc b peut être considéré comme une grandeur de résistivité : Plus b est grand, plus l'oxyde de manganèse -(IV) étudié est résistant vis-à-vis de l'hydrogène sulfuré. Elle caractérise donc d'une façon générale la qualité de l'oxyde de manganèse -(IV) et dépend de tous facteurs qui influent la vitesse de réaction de fixation.

Les grandeurs de réactivité spécifique et résistivité spécifique sont celles qui caractérisent aussi la qualité de l'oxyde de manganèse -(IV), car ils dépendent de b (voir 1.1.6.4 équations (15) et (17)).

Pour les différents échantillons d'oxyde de manganèse -(IV), la constante de vitesse K varie mais reste du même ordre de grandeur. D'autre part, il y a une période d'induction à la courbe $y = f(t)$.

Tableau IV : Formules applicables aux calculs de certaines grandeurs servant à l'analyse cinétique du phénomène de fixation de l'hydrogène sulfuré par divers types d'oxydes de manganèse -(IV).

Formules	Echantillons de MnO ₂			
	a : MnO ₂ ^X	b : MnO ₂ ^X	c : MnO ₂ ^B	d : MnO ₂ ^B
Equation de fixation $y = \frac{a \cdot t}{t+b}$	$y = \frac{510 \cdot t}{t+100}$	$y = \frac{514 \cdot t}{t+70}$	$y = \frac{515 \cdot t}{t+115}$	$y = \frac{515 \cdot t}{t+304}$
Vitesse de la réaction de fixation $v = \frac{dy}{dt} \frac{1}{ab} (a-y)^2$	$v = \frac{(510-y)^2}{510 \times 100}$ cm ³ /sec	$v = \frac{(514-y)^2}{514 \times 70}$ cm ³ /sec	$v = \frac{(515-y)^2}{515 \times 115}$ cm ³ /sec	$v = \frac{(515-y)^2}{515 \times 304}$ cm ³ /sec
Vitesse initiale $v_0 = (dy/dt)_0 = a/b$	$v_0 = 5,10 \text{ cm}^3/\text{sec}$	$v_0 = 7,34 \text{ cm}^3/\text{sec}$	$v_0 = 4,48 \text{ cm}^3/\text{sec}$	$v_0 = 1,69 \text{ cm}^3/\text{sec}$
Constante de la vitesse de réaction $K = 1/ab$	$K = 1,96 \times 10^{-5}$ cm ³ /sec	$K = 2,78 \times 10^{-5}$ cm ³ /sec	$K = 1,69 \times 10^{-5}$ cm ³ /sec	$K = 0,63 \times 10^{-5}$ cm ³ /sec
Réactivité spécifique $R = f(y) = \frac{v}{1 - \frac{y}{a}} = \frac{1}{b} (a-y)$	$R = 1 \times 10^{-2} (510-y)$ cm ³ /sec.g	$R = 1,43 \times 10^{-2} (514-y)$ cm ³ /sec.g	$R = 0,87 \times 10^{-2} (515-y)$ cm ³ /sec.g	$R = 0,33 \times 10^{-2} (515-y)$ cm ³ /sec.g
ou $R = f(t) = a/(t+b) = v/t$	$R = \frac{510}{t+100}$ cm ³ /sec.g	$R = \frac{514}{t+70}$ cm ³ /sec.g	$R = \frac{515}{t+115}$ cm ³ /sec.g	$R = \frac{515}{t+304}$ cm ³ /sec.g
Réactivité intégrale $R = f(x) = v_0 (1-x)$	$R = 5,10 (1-x)$ cm ³ /sec.g	$R = 7,34 (1-x)$ cm ³ /sec.g	$R = 4,48 (1-x)$ cm ³ /sec.g	$R = 1,69 (1-x)$ cm ³ /sec.g
Résistivité spécifique $\rho = \frac{1}{R} = \frac{b}{a-y}$ ou $\rho = \frac{1}{R} = \frac{t+b}{a} = \frac{t}{y}$	$\rho = \frac{100}{510-y}$ g.sec/cm ³	$\rho = \frac{70}{514-y}$ g.sec/cm ³	$\rho = \frac{115}{515-y}$ g.sec/cm ³	$\rho = \frac{304}{515-y}$ g.sec/cm ³
	$\rho = \frac{t+100}{510}$ g.sec/cm ³	$\rho = \frac{t+70}{514}$ g.sec/cm ³	$\rho = \frac{t+115}{515}$ g.sec/cm ³	$\rho = \frac{t+304}{515}$ g.sec/cm ³

= H₂S en cm³ fixé par 1 g de MnO₂ au temps t. t = temps en secondes.
 = constante signifiant le volume de H₂S en cm³ nécessaire pour saturer 1 g de MnO₂. b = constante caractérisant la qualité du MnO₂ (Le temps de demi-réaction).

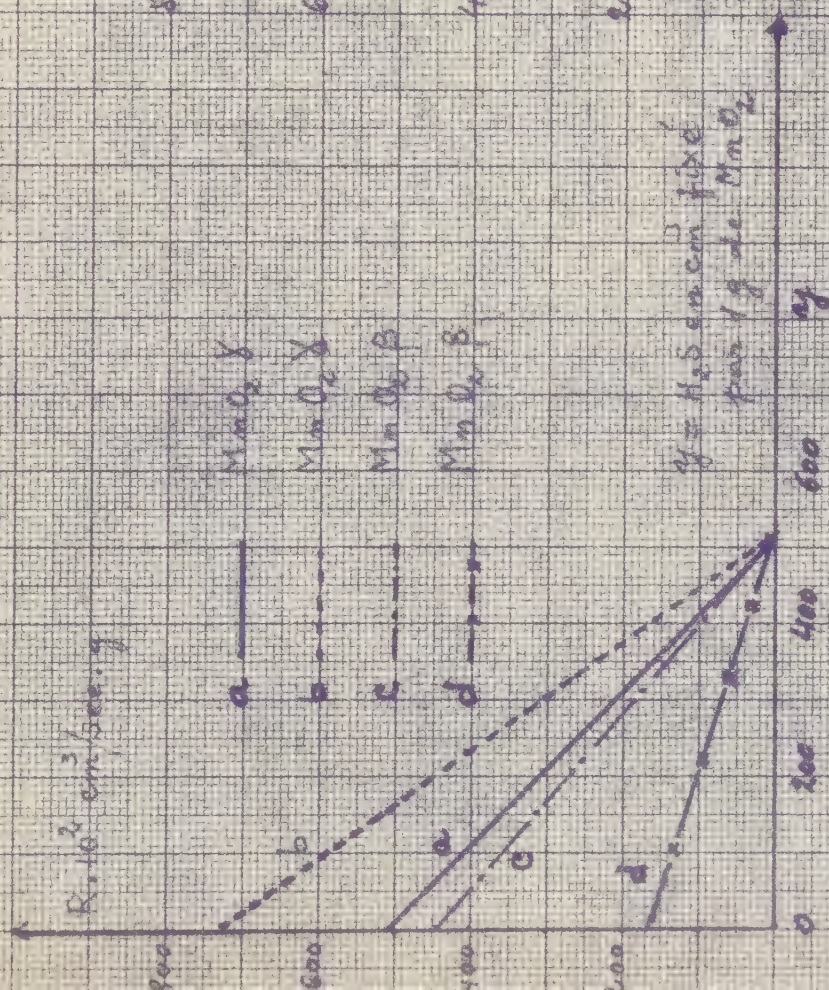


Fig. 4. Variations, en fonction du volume de H_2S absorbé, de la réactivité de différents MnO_2 pris en vis de H_2S étudiés à la température ambiante.

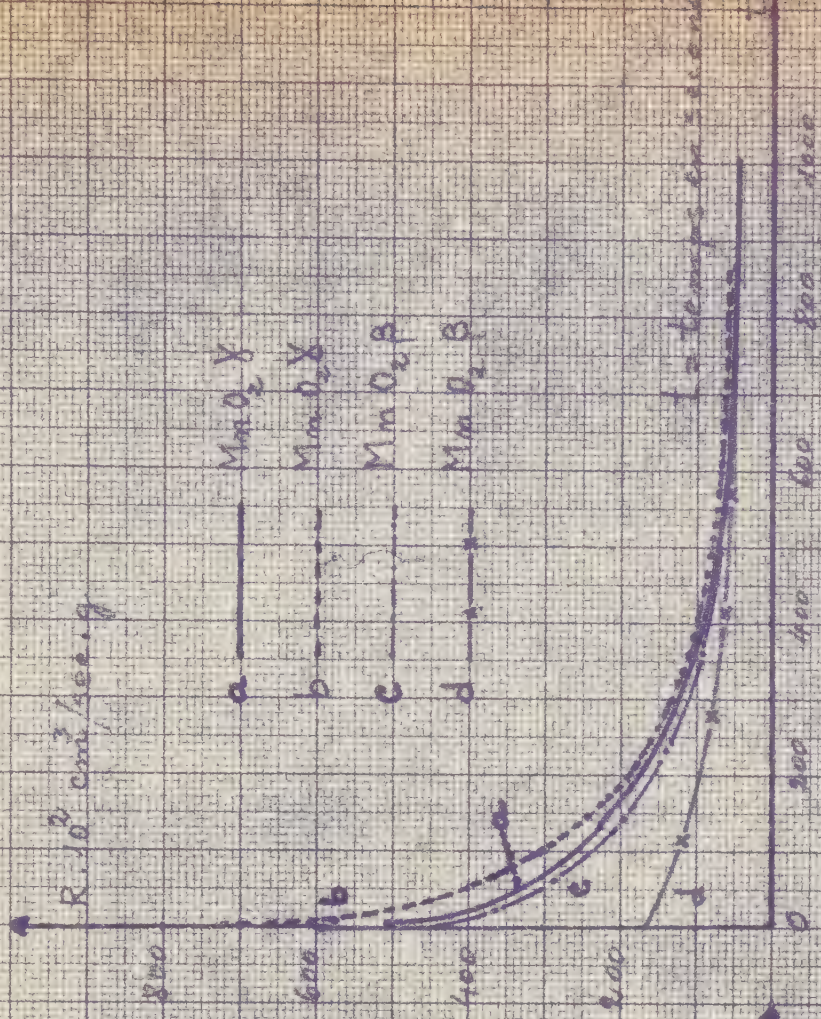


Fig. 5. Variations, en fonction du temps d'absorption, de la réactivité de différents MnO_2 pris en vis de H_2S étudiés à la température ambiante.

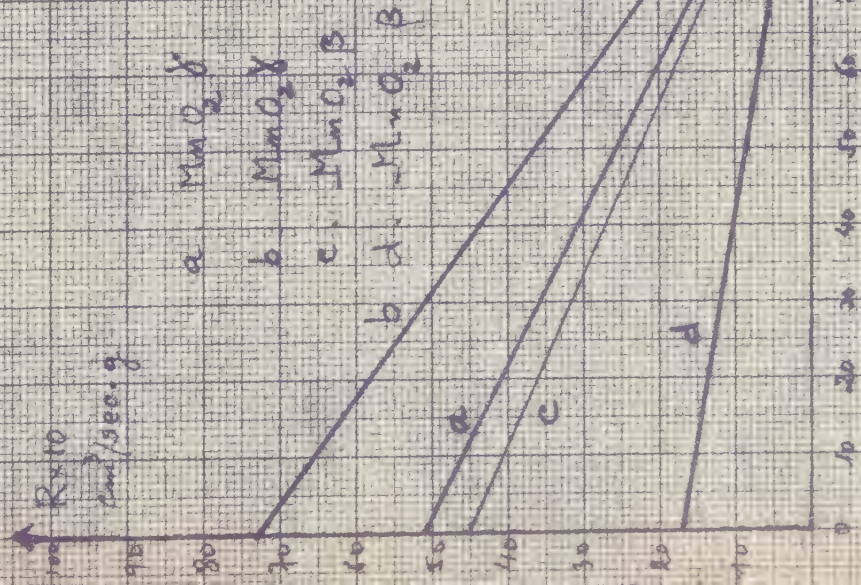


Fig. 1. Variation, en fonction du degré de saturation, de la réactivité de divers MnO_2 vis-à-vis de H_2S étudiés à la température ambiante.

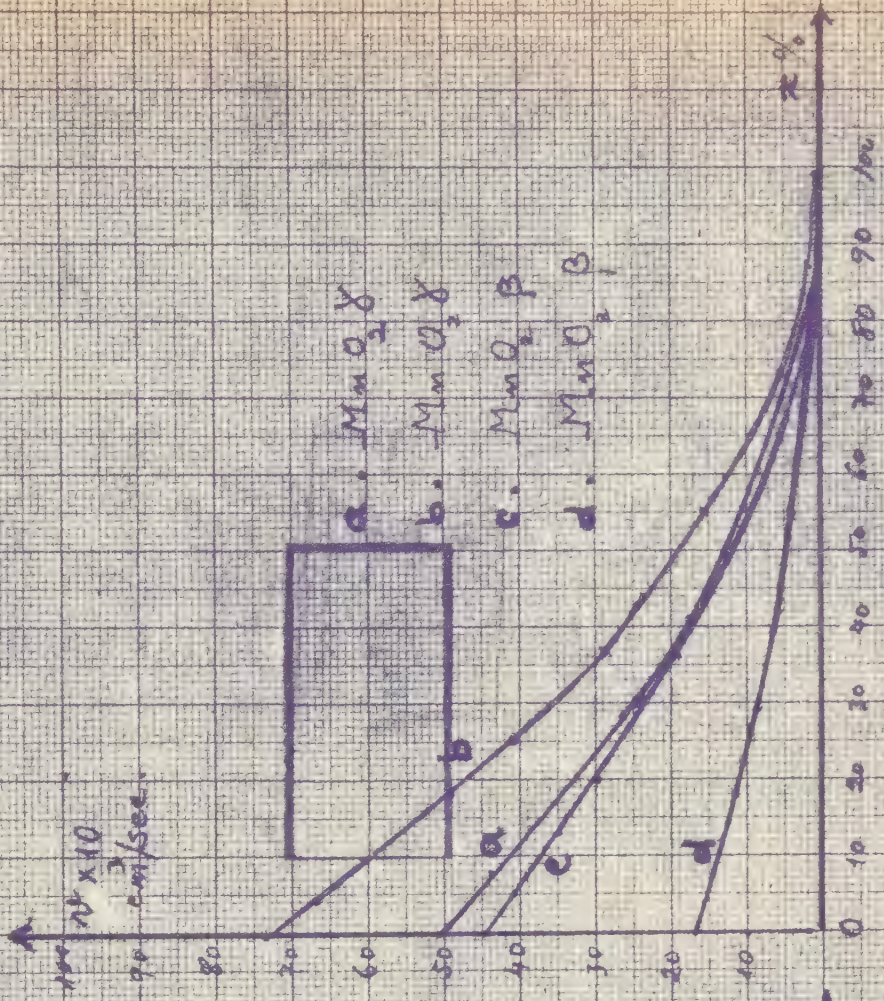


Fig. 2. Variation de la vitesse de réaction de fixation de H_2S par divers MnO_2 en fonction du degré de saturation à la température ambiante.

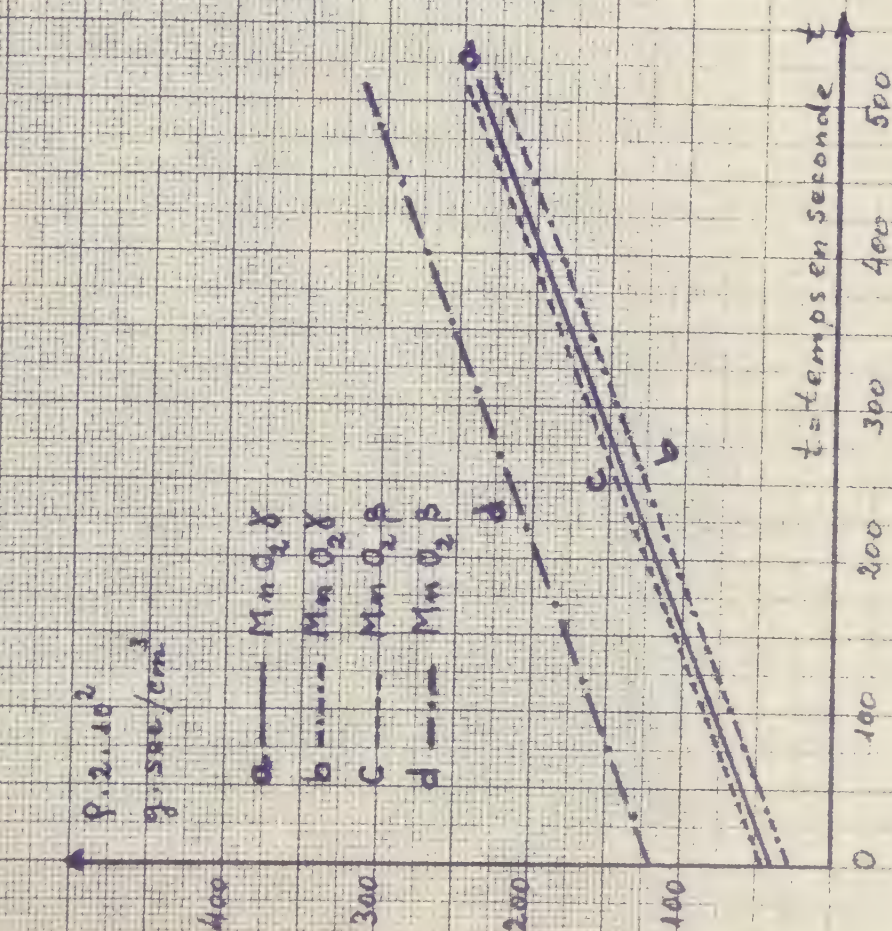


Fig. 8. Variation, en fonction du temps d'absorption, de la résistivité de divers MnO_2 vis-à-vis de H_2S examinés à la température ambiante

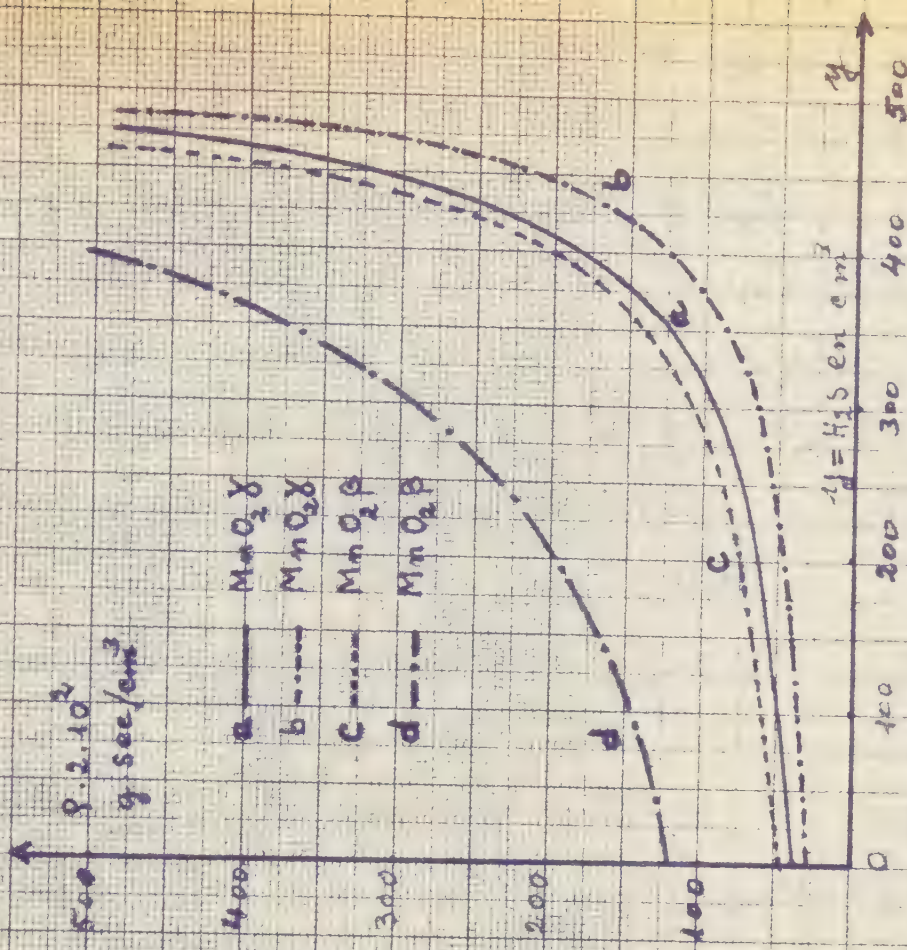


Fig. 9. Variation, en fonction du volume de H_2S absorbé, de la résistivité de divers MnO_2 vis-à-vis de H_2S examinés à la température ambiante

Tableau V : Fixation de H_2S par l'oxyde de manganèse -(III).

Nombre de passages	H_2S en cm^3_n fixé par 1 g de Mn_2O_3							
	Echantillon e		Echantillon f		Echantillon g		Echantillon h	
	Temps en sec.	H_2S en cm^3_n	Temps en sec.	H_2S en cm^3_n	Temps en sec.	H_2S en cm^3_n	Temps en sec.	H_2S en cm^3_n
1	50	118,64	57	75,30	54	104,97	48	92,19
2	102	203,95	113	133,74	108	169,38	102	159,49
3	159	256,74	172	164,84	164	211,98	156	194,09
4	220	290,56	232	192,51	221	241,80	211	216,24
5	282	316,14	290	223,12	278	263,10	267	233,62
6	346	332,97	348	245,05	335	278,43	324	245,55
7	411	346,99	408	256,19	392	291,38	381	257,13
8	476	359,70	468	267,98	450	303,31	438	266,85
9	541	368,87	528	278,95	507	313,54	495	275,37
10	607	377,02	589	287,46	564	322,74	552	283,03
11	674	383,13	648	295,64	622	330,23	608	290,36
12	741	389,24	710	301,54	680	337,05	665	296,33
13	807	395,18	770	308,08	738	343,87	722	302,29
14	873	401,12	831	313,98	795	350,34	780	307,40
15	939	407,06	892	319,87	852	356,48	838	311,66

Echantillon (e) : est de la variété Mn_2O_3 XEchantillon (f) : est de la variété Mn_2O_3 XEchantillon (g) : est de la variété $MnOOH$ XEchantillon (h) : est de la variété Mn_2O_3 X

1.1.7. Cinétique de la réaction de fixation de l'hydrogène sulfuré par l'oxyde de manganèse -(III)

1.1.7.1. Quantité de l'hydrogène sulfuré fixée en fonction du temps. Courbes de fixation pour différents types d'oxyde de manganèse -(III). Comparaison

Dans le tableau V nous donnons les résultats de fixation de l' H_2S en cm^3 fixé par 1 g de Mn_2O_3 pour 4 échantillons e, f, g, h dont les préparations ont été citées en 1.1.1. La représentation graphique de ces résultats est sur la figure 10.

Comme on le voit sur la figure 10, les courbes de fixation des échantillons sont d'allures semblables. Seulement la quantité de l' H_2S fixé pour un temps donné t diffère d'un échantillon à l'autre. Nous allons faire l'analyse cinétique du phénomène de fixation, à partir de ces courbes $y = f(t)$, comme nous l'avons fait pour le MnO_2 en 1.1.6.2 - 1.1.6.5.

Remarquons tout d'abord que les courbes de la figure 10 correspond à la formule générale

$$y = \frac{a \cdot t}{t+b}$$

où $y = \text{H}_2\text{S}$ absorbé en cm^3 par 1 g de Mn_2O_3 , t = temps en secondes, a et b sont des constantes.

Les significations de a et b sont les mêmes que pour les MnO_2 dont nous avons parlé largement dans les chapitres précédents. Pour 4 échantillons étudiés les formules empiriques sont :

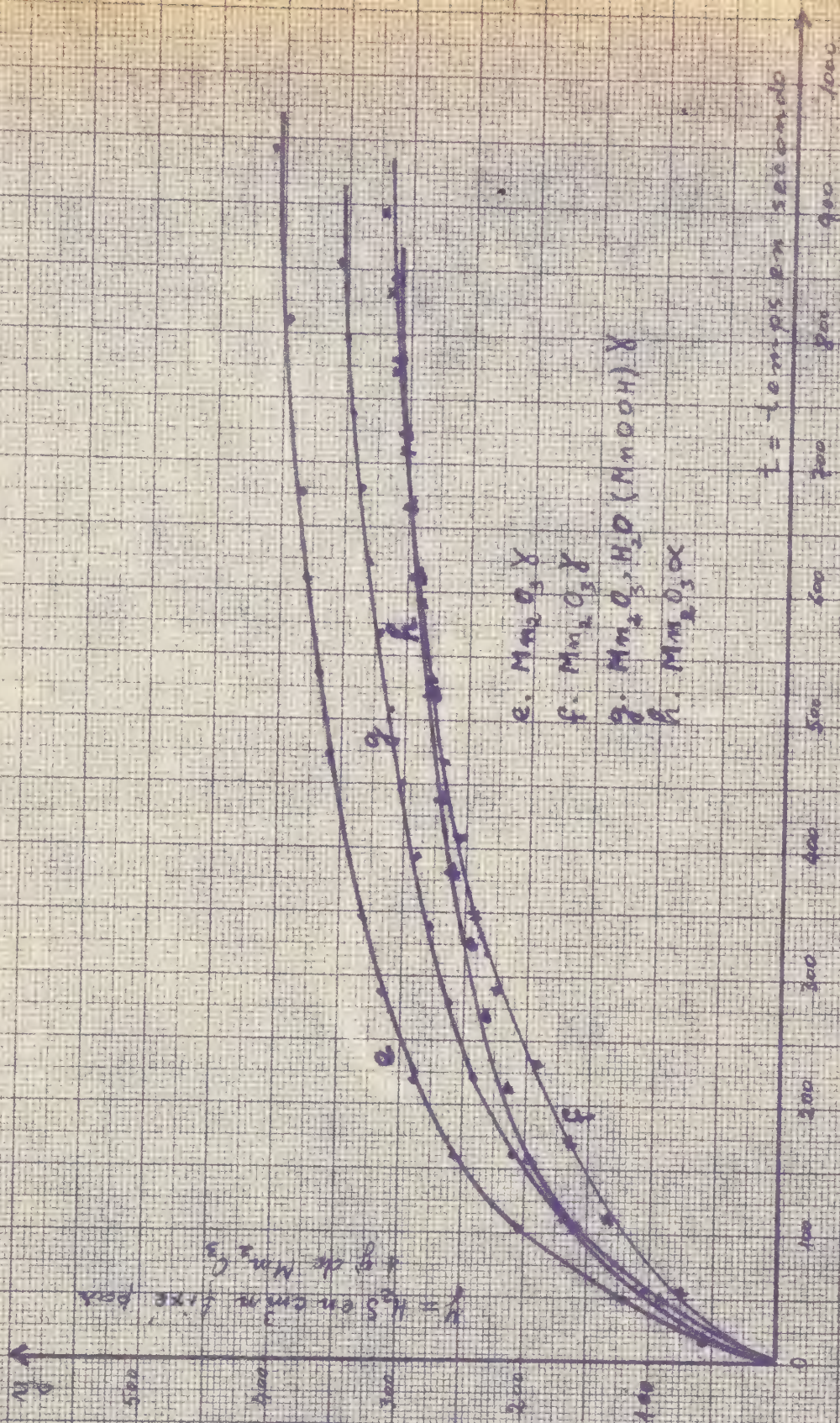


Fig. 10. Fixation de H_2S par les différents Mn_2O_3

$$y = \frac{425 \cdot t}{t+100} \quad (22) \quad \text{pour l'échantillon e } \text{Mn}_2\text{O}_3 \times$$

$$y = \frac{417 \cdot t}{t+252} \quad (23) \quad \text{pour l'échantillon f } \text{Mn}_2\text{O}_3 \times$$

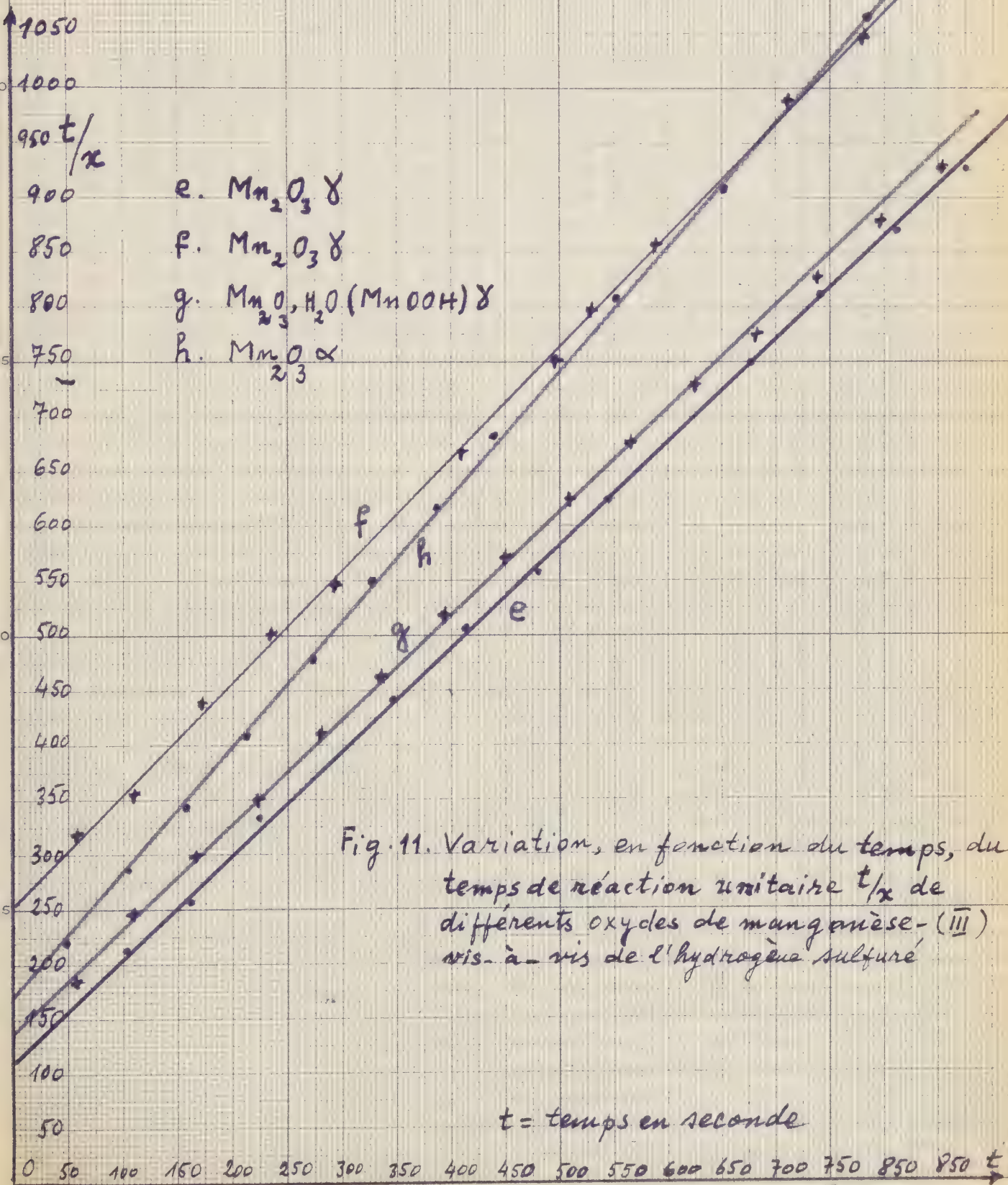
$$y = \frac{385 \cdot t}{t+130} \quad (24) \quad \text{pour l'échantillon g } \text{MnOOH} \times$$

$$y = \frac{417 \cdot t}{t+195} \quad (25) \quad \text{pour l'échantillon h } \text{Mn}_2\text{O}_3 \times$$

Dans les tableaux VI et VII nous avons donné les valeurs des différentes fonctions servant à l'analyse cinétique de la réaction de fixation de H_2S par Mn_2O_3 pour les échantillons (e) et (f). L'étude de ces tableaux montre que les valeurs expérimentalement trouvées sont en bon accord avec celles que nous avons calculées à l'aide de formules empiriques proposées. C'est pour cette raison, pour faire la comparaison entre 4 échantillons, que nous nous bornerons aux résultats calculés par les formules précédentes et leurs dérivées.

Le tableau VIII nous donne les formules et les résultats calculés d'une façon récapitulative. Il nous sert à comparer les différentes grandeurs de fixation.

La fonction $t/x = g(t)$ est linéaire pour 4 échantillons de Mn_2O_3 (fig. 11), comme pour ceux de MnO_2 . Elle nous représente la variation du temps de réaction unitaire en fonction du temps.



fférentes fonctions servant à l'analyse cinétique de la réaction de fixation

3 (échantillon e)

Les résultats calculés et trouvés	Erreur relative sur les résul- tats calculés en %	$\Delta y = y_n - y_{n-1}$	$\Delta t = t_n - t_{n-1}$	Vitesse moyenne $V_m = \Delta y / \Delta t$	Vitesse réelle $V = dy/dt$ calculée	x = y degré d'avance- ment	$\frac{t}{x} = g(t)$ temps unitaire	$\Delta \left(\frac{t}{x} \right) =$ de réaction $g(t_n) - g(t_{n-1})$	$\Delta \left(\frac{t}{x} \right) / \Delta t$ trouvée	$d \left(\frac{t}{x} \right) / dt$ calculée
0,00	0,00	0,00	0,00	2,36	4,25	0,000	0,000	-	0	1
23,06	16,2	18,64	50	1,64	1,89	0,278	0,333	179,80	50	1
10,65	4,9	85,52	52	0,92	1,04	0,479	0,504	212,94	52	1
4,16	1,6	52,79	57	0,60	0,63	0,604	0,613	263,24	57	1
1,50	0,5	33,82	61	0,41	0,42	0,683	0,680	331,77	61	1
2,40	0,7	25,58	62	0,26	0,29	0,743	0,738	379,54	62	1
3,27	0,9	16,83	64	0,21	0,21	0,703	0,776	441,89	64	1
5,17	1,5	14,02	65	0,19	0,16	0,816	0,804	503,67	65	1
8,59	2,4	12,71	65	0,14	0,13	0,846	0,826	562,64	65	1
0,07	2,8	9,07	65	0,12	0,10	0,867	0,844	623,99	65	1
2,14	3,3	8,25	66	0,09	0,09	0,887	0,858	684,32	66	1
4,34	3,8	6,11	67	0,09	0,07	0,901	0,867	748,05	67	1
4,54	3,8	6,11	67	0,09	0,06	0,915	0,881	809,83	67	1
7,04	4,7	5,94	66	0,09	0,05	0,929	0,889	867,67	66	1
9,81	5,2	5,94	66	0,09	0,05	0,943	0,897	925,76	66	1
2,96	5,9	5,94	66	-	0,03	0,957	0,904	981,19	66	1

entes fonctions servant à l'analyse cinétique de la réaction de fixation
échantillon f)

Erreur relative sur les ré- sultats calculés en %	$\Delta y = y_n - y_{n-1}$	$\Delta t = t_n - t_{n-1}$	Vitesse moyenne $v = \Delta y / \Delta t$	Vitesse réelle $v_{\text{réelle}} = \Delta y / \Delta t$	$x = a$ d'avancement	$t = g(t)$ réaction unitaire	temps de	$\Delta \left(\frac{t}{x} \right)$	$\Delta \left(\frac{t}{x} \right)_{\text{calculé}}$	$\Delta \left(\frac{t}{x} \right)_{\text{trouvé}}$	$d \left(\frac{t}{x} \right)_{\text{calculé}}$
0,0	9,00	0,00	-	1,65	0,000	0,000	-	0	-	-	1
2,1	75,30	57	1,32	1,10	0,184	316,66	309	57	-	-	1
3,5	58,44	56	1,04	0,79	0,321	352,33	365	56	35,67	35,67	1
2,5	31,10	59	0,53	0,58	0,395	435,44	424	59	83,11	83,11	1
3,6	27,67	60	0,46	0,45	0,462	502,16	484	60	66,72	66,72	1
0,0	30,61	58	0,53	0,36	0,535	542,05	542	58	39,89	39,89	1
1,3	21,93	58	0,38	0,29	0,588	591,82	600	58	49,77	49,77	1
0,5	11,14	60	0,19	0,24	0,614	664,49	660	60	72,67	72,67	1
1,6	11,79	60	0,19	0,20	0,649	727,83	720	60	63,34	63,34	1
1,1	10,97	60	0,18	0,17	0,669	789,23	780	60	61,40	61,40	1
1,5	8,51	61	0,14	0,15	0,690	853,62	841	61	64,39	64,39	1
1,9	8,18	59	0,14	0,13	0,709	913,96	900	59	60,34	60,34	1
2,3	5,90	62	0,10	0,12	0,723	982,02	962	62	68,06	68,06	1
2,2	6,54	60	0,11	0,10	0,739	1041,92	1022	60	59,90	59,90	1
2,1	5,90	61	0,09	0,09	0,753	1103,58	1083	61	61,66	61,66	1
2,1	5,89	61	0,09	0,08	0,778	1146,52	1144	61	42,94	42,94	1

42

Tableau VIII : Formules applicables aux calculs de certaines grandeurs servant à l'analyse cinétique du phénomène de fixation de l'hydrogène sulfuré par divers types d'oxydes de manganèse -(III)

	Echantillons de Mn_2O_3			
	e : Mn_2O_3 %	f : Mn_2O_3 %	g : $MnOOH$ %	h : Mn_2O_3 %
Equation de fixation $y = \frac{a \cdot t}{t+b}$	$y = \frac{425 \cdot t}{t+100}$	$y = \frac{417 \cdot t}{t+252}$	$y = \frac{385 \cdot t}{t+130}$	$y = \frac{417 \cdot t}{t+165}$
Vitesse de la réaction de fixation $v = \frac{dy}{dt} \frac{1}{ab} (a-y)^2$	$v = \frac{(425-y)^2}{425 \times 100}$ cm ³ /sec.	$v = \frac{(417-y)^2}{417 \times 252}$ cm ³ /sec.	$v = \frac{(385-y)^2}{385 \times 130}$ cm ³ /sec.	$v = \frac{(417-y)^2}{417 \times 165}$ cm ³ /sec.
Vitesse initiale $v_0 = (dy/dt)_0 = a/b$	$v_0 = 425/100$ = 4,25 cm ³ /sec	$v_0 = 417/252$ = 1,65 cm ³ /sec	$v_0 = 385/130$ = 2,96 cm ³ /sec	$v_0 = 417/165$ = 2,52 cm ³ /sec
Constante de la vitesse de réaction $K=1/ab$	$K = 2,35 \times 10^{-5}$ cm ³ /sec.	$K = 0,95 \times 10^{-5}$ cm ³ /sec.	$K = 2 \times 10^{-5}$ cm ³ /sec.	$K = 1,45 \times 10^{-5}$ cm ³ /sec.
Réactivité spécifique $R = f(y) = \frac{v}{1-y/a}$ $= \frac{1}{b} (a-y)$ ou $R = f(t) = a/t+b$ $= y/t$	$R = 1 \times 10^{-2} (425-y)$ cm ³ /sec.g	$R = 0,39 \times 10^{-2} (417-y)$ cm ³ /sec.g	$R = 0,77 \times 10^{-2} (385-y)$ cm ³ /sec.g	$R = 0,60 \times 10^{-2} (417-y)$ cm ³ /sec.g
	$R = \frac{425}{t+100}$ cm ³ /sec.g	$R = \frac{417}{t+252}$ cm ³ /sec.g	$R = \frac{385}{t+130}$ cm ³ /sec.g	$R = \frac{417}{t+165}$ cm ³ /sec.g
Réactivité intégrale $R = f(x) = v_0 (1-x)$	$R = 4,25 (1-x)$ cm ³ /sec.g	$R = 1,65 (1-x)$ cm ³ /sec.g	$R = 2,96 (1-x)$ cm ³ /sec.g	$R = 2,52 (1-x)$ cm ³ /sec.g
Résistivité spécifique $\rho = \frac{1}{v} \frac{1}{b}$	$\rho = \frac{100}{425-y}$ g.sec/cm ³	$\rho = \frac{252}{417-y}$ g.sec/cm ³	$\rho = \frac{130}{385-y}$ g.sec/cm ³	$\rho = \frac{165}{417-y}$ g.sec/cm ³

1.1.7.2. Comparaison des résultats obtenus avec les oxydes de manganèse -(III) et -(IV)

Dans les paragraphes 1.1.6.6 et 1.1.7.1 nous avons déjà comparé séparément les qualités de fixation de différents oxydes de manganèse -(IV) et -(III). On a vu ainsi que les échantillons de ces oxydes montrent le même mécanisme chimique, au point de vue cinétique de fixation de l'hydrogène sulfuré. Tous obéissent à la loi hyperbolique, c'est-à-dire la variation du volume de H_2S fixé par ces oxydes, en fonction du temps, peut être représentée par une équation d'hyperbole équilataire de la formule

$$y = \frac{a \cdot t}{t+b} .$$

Les constantes a et b déterminent la capacité et la qualité de l'oxyde. Le changement des conditions de fixation provoque naturellement le changement de la constante b . On constate même, pendant la fixation dans les conditions fixées, quelquefois le changement de b , dû, à notre avis, à l'augmentation de la surface de l'échantillon. L'échantillon (c) de MnO_2 est un exemple typique. Au début de la fixation, il se montre moins actif que l'échantillon a (fig. 2), mais peu à peu il devient plus actif que ce dernier. Cette variation de b provoque une déformation de la courbe hyperbolique de fixation. Mais cette déformation n'est pas tellement grave et nous pouvons toujours choisir une valeur moyenne de b qui peut être considérée comme constante lors de la fixation. Il est intéressant de noter qu'un

phénomène semblable a été observé par André MICHEL, Charles LILIN et Mauris LENSEN pendant la sulfuration d'oxyde de fer -(III) obtenu par calcination du sel de Mohr, de l'alun de fer et de sulfate de fer -(II) et -(III) (Réf. (10) Soc. Chim. Fr. 1956, p. 283).

Toutes les grandeurs de fixation (degré de saturation, vitesse, réactivité, résistivité, ...) dépendent de b . On sait d'autre part que, pour une réaction hétérogène entre un gaz et un solide c'est la surface spécifique du solide qui détermine la réactivité. On peut donc dire que la constante b est une fonction de la surface de l'oxyde étudié et elle nous sert à apprécier cette dernière. Nous nous servons des constantes a et b surtout, quand il s'agit d'une comparaison de capacité et de réactivité de fixation de l'hydrogène sulfuré par divers oxydes de manganèse -(III) et -(IV).

La variation de la vitesse de fixation en fonction du degré de saturation peut se représenter par un segment parabolique, tandis que celle de la réactivité par la corde de ce segment (voir tableaux IV, VIII et figures 6, 7, 14, 15).

La réactivité est une fonction homographique du temps; elle est une fonction linéaire de la quantité de H_2S absorbée (Figures 4, 5, 12, 13).

La résistivité étant l'inverse de la réactivité, elle est une fonction homographique de la quantité de H_2S absorbée et une fonction linéaire du temps (figures 8, 9, 16, 17).

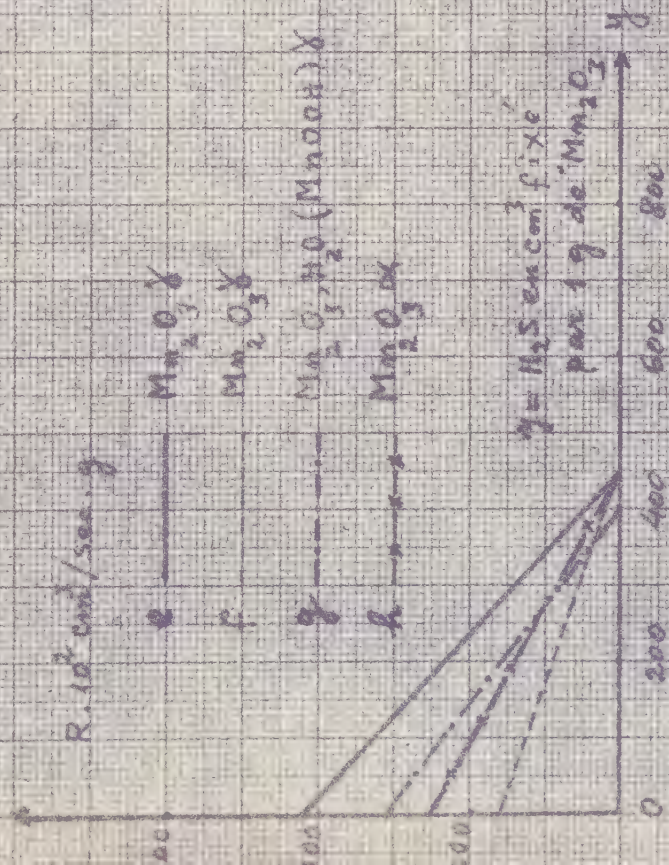


Fig. 12. Variation, en fonction du volume de H_2S absorbé, de la réactivité de divers Mn_2O_3 vis-à-vis de H_2S étudiés à la température ambiante

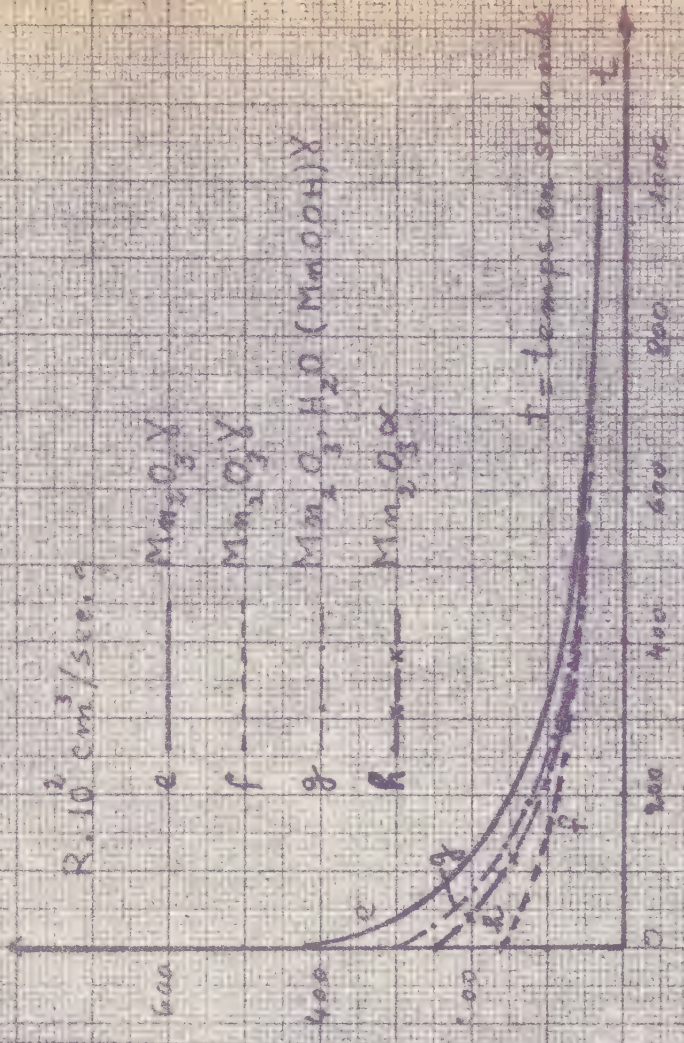


Fig. 13. Variation, en fonction du temps d'absorption, de la réactivité de divers Mn_2O_3 vis-à-vis de H_2S étudiés à la température ambiante

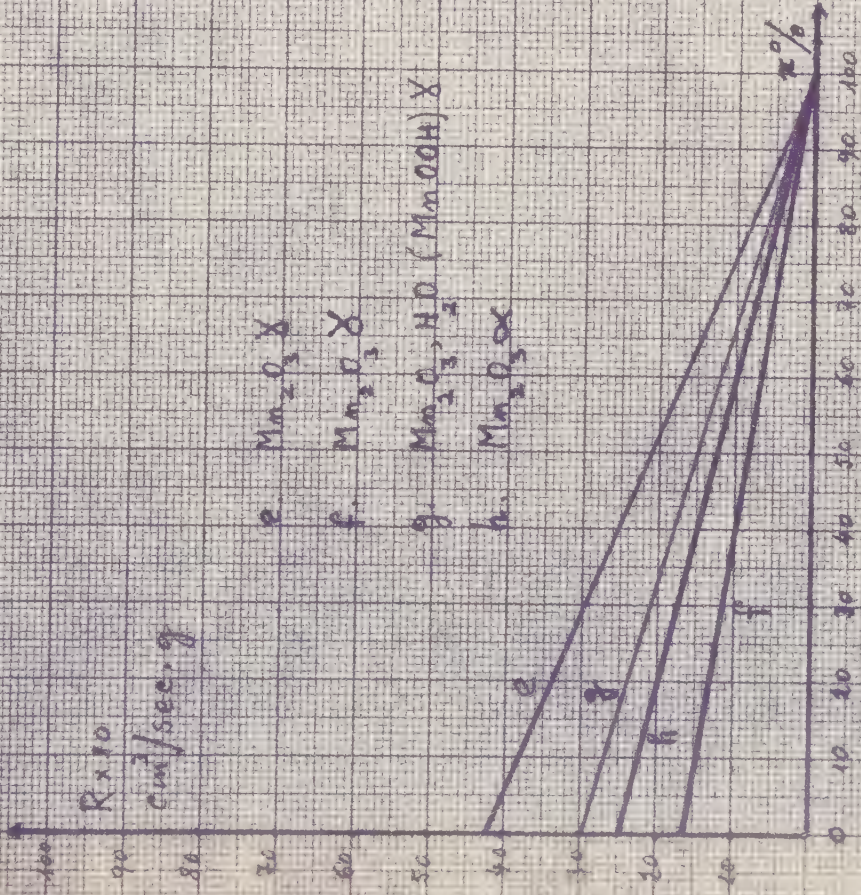


Fig. 12. Variation de la formation de degré de saturations de l'activité de différents Mn_2O_3 mis en vis de H_2 étudiés à la température ambiante.

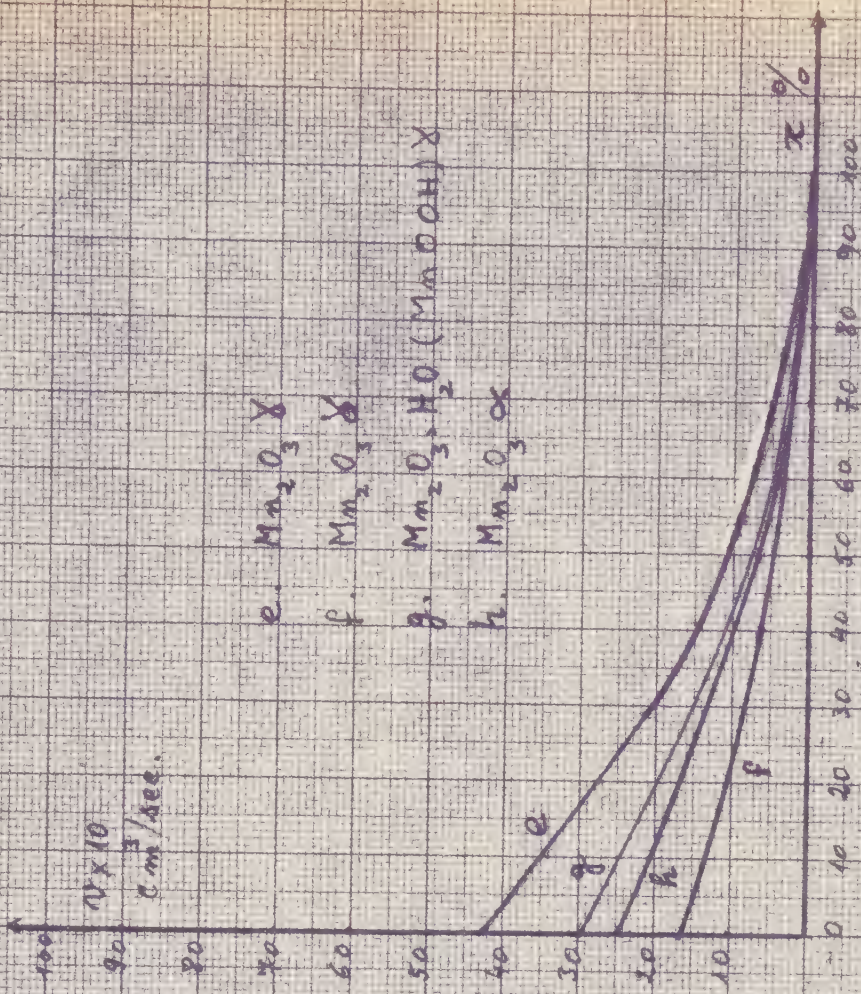


Fig. 15. Variation de la vitesse de réaction de fixation de H_2 par différents Mn_2O_3 en fonction du degré de saturation à la température ambiante.

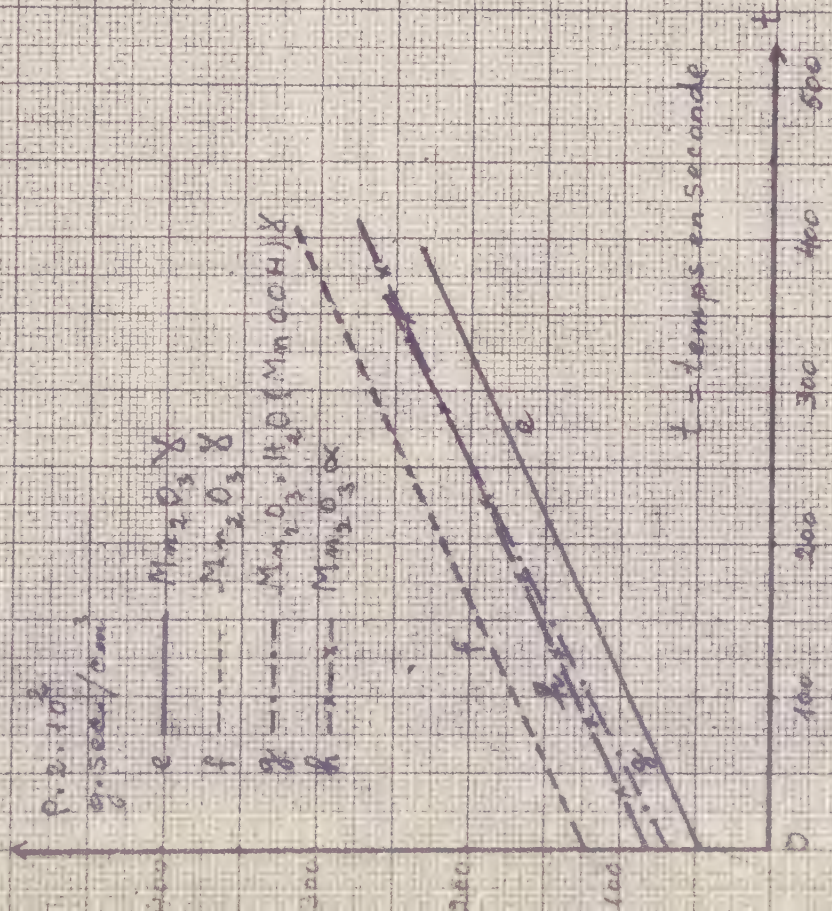


Fig. 16. Variation, en fonction du temps d'absorption, de la résistivité de divers Mn_2O_3 vis-à-vis de H_2S examinés à la température ambiante

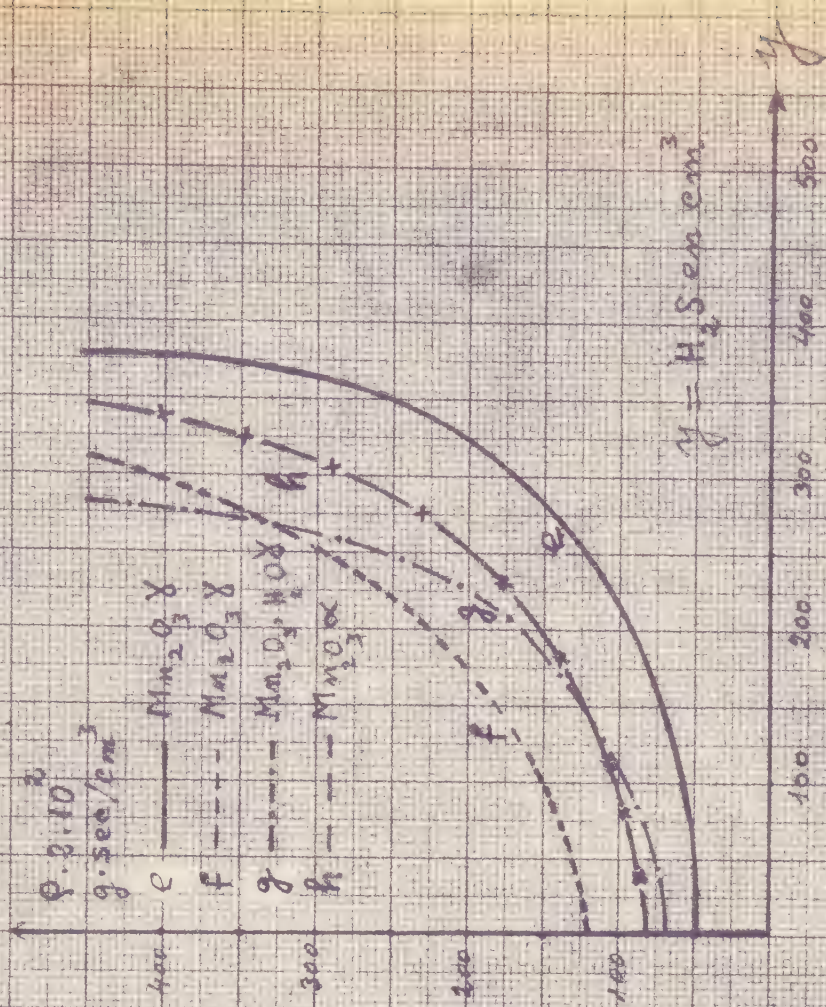


Fig. 17. Variation, en fonction du volume de H_2S absorbé, de la résistivité de divers Mn_2O_3 vis-à-vis de H_2S examinés à la température ambiante

Pour les échantillons actifs, possédant une grande surface, comme les échantillons (a) et (b) de MnO_2^γ , la diffusion de l'hydrogène sulfuré à travers la pellicule de sulfure de manganèse -(II) a peu d'influence. Pour ceux qui sont peu actifs l'influence de la diffusion devient de plus en plus importante. L'échantillon (d) de MnO_2^β et l'échantillon (f) de $\text{Mn}_2\text{O}_3^\gamma$ doués de petites surfaces, (grandes valeurs de leurs b dans la formule générale) montrent nettement cet effet. D'autre part, comme on voit dans le tableau IX, les volumes moléculaires des oxydes de manganèse -(III) et -(IV) sont plus faibles que celui de sulfure de manganèse -(II); donc, d'après la référence (G. PANNETIER et P. SOUCHAY) citée en 1.1.6.5. le produit de la réaction (MnS) couvre le réactif (Mn_2O_3 ou MnO_2) et par conséquence, le déroulement de la réaction de fixation de l'hydrogène sulfuré par les oxydes de manganèse -(III) et -(IV) est commandé par la diffusion.

Ces résultats permettent d'avancer l'hypothèse que les oxydes de manganèse -(III) et -(IV) possédant une grande surface provoquent la formation du sulfure de manganèse -(II) doué de grande surface.

D'autre part, signalons que le sulfure de manganèse formé peut adsorber physiquement une petite portion de l'hydrogène sulfuré bien que ses pores soient obstrués par le soufre formé. C'est pour cette raison qu'on observe une quantité de H_2S fixé légèrement supérieure à celle qui correspond à la saturation chimique.

Tableau IX : Quelques propriétés physiques récapitulatives de certains oxydes et sulfures de manganèse.

Formule	Variété	Structure	Paramètres A°			Masse moléculaire M	Densité D	Volume moléculaire M/D	M/D correspondant à 1 Mn
			a	b	c				
Mn ₂ O ₃	α Braunite	Cubique	9,40	-	-	157,86	4,80	32,88	16,44
Mn ₂ O ₃	γ Hausmannite déformé	Quadratique	8,10	-	9,40	157,86	4,60	34,55	17,27
MnOOH	γ Manganite	Monoclinique	4,92	5,23	2,37	87,93	4,33	20,30	20,30
MnO ₂	β Pyrolusite	Quadratique	4,39	4,39	2,87	86,93	4,80	18,12	18,12
MnO ₂	γ Ramsdellite	Orthorhombique	4,53	9,27	2,87	86,93	4,75	18,30	18,30
MnS	α vert Alabandine	Cubique	5,21	-	-	87,00	4,00	21,75	21,75
MnS	β rose (métastable)	Cubique	5,60	-	-	87,00	3,83	22,70	22,70
MnS	γ rose (métastable)	Hexagonale	3,97	-	6,43	87,00	3,13	27,80	27,80

1.1.8. Influence de facteurs de réactivité sur le phénomène de fixation de H_2S par divers oxydes de manganèse -(III) et -(IV)

Dans cette partie nous allons montrer l'influence de facteurs de réactivité sur le phénomène de fixation de différents oxydes de manganèse -(III) et -(IV). Les facteurs de réactivité sont ceux qui influent sur l'étendue et les caractéristiques de la surface : mode de préparation, traitements thermiques, traitement dans l'eau ou une solution saline, etc... Les essais de fixation mettent clairement ces facteurs en évidence.

1.1.8.1. Influences du mode de préparation

Dans cette partie de notre étude nous avons mis en évidence l'influence du mode de préparation d'un oxyde de manganèse -(III) ou -(IV) sur sa qualité de fixation de H_2S .

Sur la figure 18 nous avons tracé les courbes représentant les résultats de fixation de divers oxydes de manganèse -(III) et -(IV) préparés de différentes façons (voir 1.1.1 préparation des échantillons et fig. 18).

La comparaison des courbes de fixation de l'hydrogène sulfuré de divers oxydes de manganèse -(III) et -(IV) attire quelques remarques :

1°/ Comme l'ont établi différents travaux, en particulier ceux de J. ROUSSEAU, M.V. MATHIEU, B. IMELIK (13, 14);



Fig. 19. Influence de la température du réactif sur la réactivité du MnO_2 vis-à-vis de H_2S .

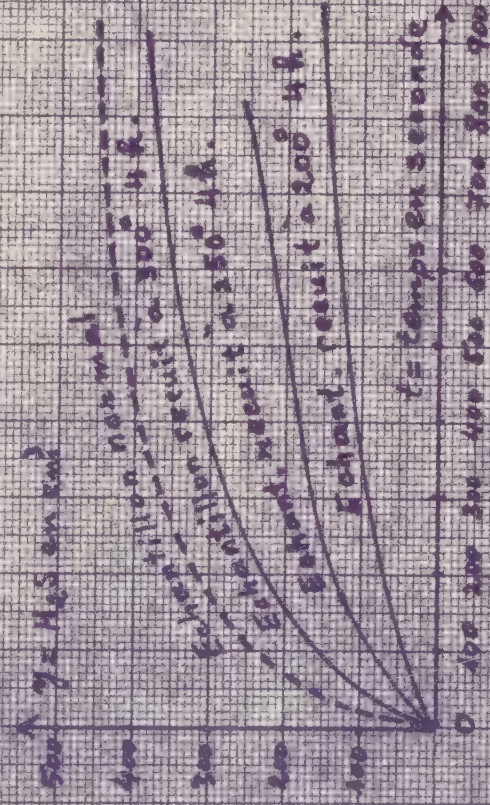


Fig. 20. Influence de la température de recuit sur la réactivité du MnO_2 vis-à-vis de H_2S .

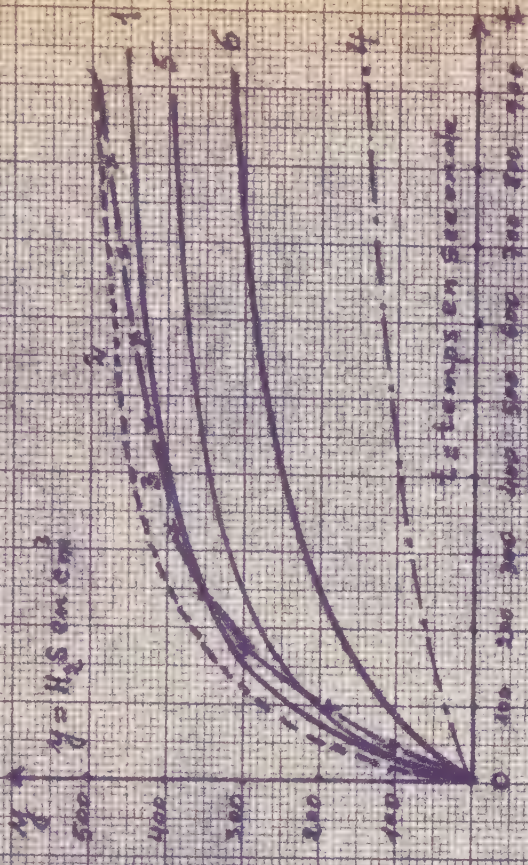


Fig. 18. Influence du mode de préparation des oxydes de manganèse. (I) et (IV) sur la réactivité vis-à-vis de H_2S .

1. MnO_2 obtenu par action du $MnSO_4$ sur le K_2MnO_4 en solution alcoolique à chaud.
2. MnO_2 obtenu par action du $MnSO_4$ sur le K_2CO_3 en solution acide à chaud.
3. MnO_2 obtenu par déshydratation et oxydation simultanée de $MnO_2 \cdot H_2O$ à l'air.
4. MnO_2 obtenu par calcination du $Mn(NO_3)_2$ dans l'air.
5. MnO_2 obtenu par action du Cl_2 sur une suspension alcoolique de $MnCO_3$.
6. MnO_2 obtenu par oxydation du $Mn(OH)_2$ à l'air.

G. COEFFIER, J. BRENNET (15) et J.C. BLOCH, J. BOISSIER, G. OURISSON (16) les oxydes de manganèse -(III) et -(IV) du type γ ont des surfaces plus grandes que celles du type β .

2°/ Le mode de préparation et le produit de base ont une grosse influence sur la qualité de fixation. La réactivité vis-à-vis de l'hydrogène sulfuré varie fortement d'un échantillon à l'autre d'une même variété d'oxyde ($\text{MnO}_2 \beta$ par exemple, courbes 3, 4 de la figure 18). La divergence des activités est encore plus prononcée d'une variété à l'autre (de $\text{MnO}_2 \beta$ à $\text{MnO}_2 \gamma$ par exemple).

3°/ La déshydratation et oxydation simultanée de Mn_2O_3 , $\text{H}_2\text{O} \gamma$ conduit à un produit de $\text{MnO}_2 \beta$ qui est peu réactif dans les premières minutes; puis l'absorption se fait rapide. Par contre, l'échantillon de $\text{MnO}_2 \beta$ obtenu par calcination du $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ est très peu réactif et ce caractère ne change pas pendant la fixation.

4°/ Les échantillons préparés par voie humide possédant une grande surface sont très actifs. Par contre les échantillons préparés par voie sèche sont paresseux ou peu actifs. Pour certains oxydes la réaction s'accélère, ce qui conduit à penser que la surface augmente : Un fait analogue a été constaté à certains oxydes de fer -(III) par André MICHEL et ses collaborateurs (10) dont nous avons parlé en 1.1.7.2.

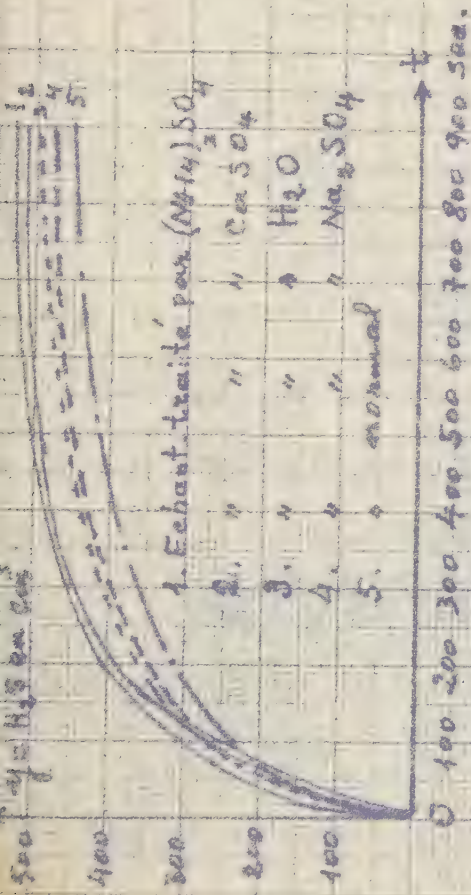


Fig. 23. Influence des traitements thermiques dans l'eau et les solutions salines $(\text{Na}_2\text{SO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{CaSO}_4)$ sur la réactivité du MnO_2 vis-à-vis de H_2S .

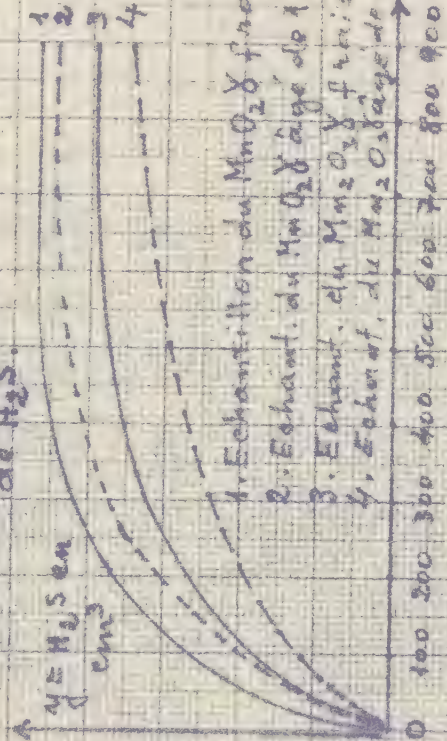


Fig. 24. Influence d'âge sur la réactivité des oxydes de manganèse (III) et (IV) préparés artificiellement vis-à-vis de H_2S .

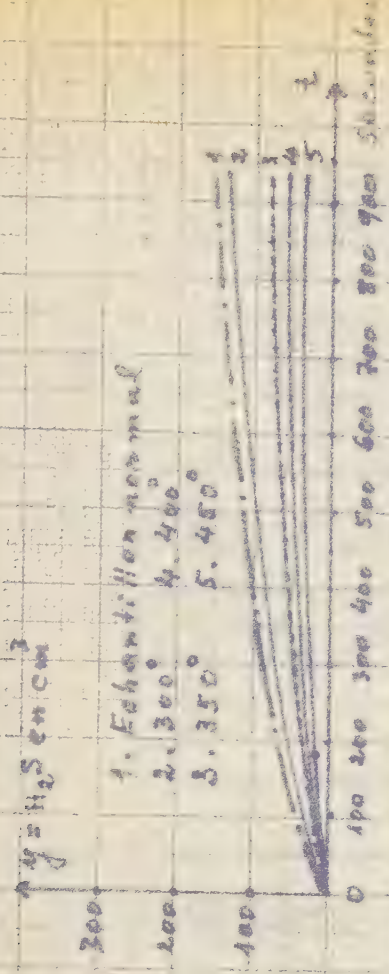


Fig. 31. Influence de la température de recuit sur la réactivité du MnO_2 vis-à-vis de H_2S .

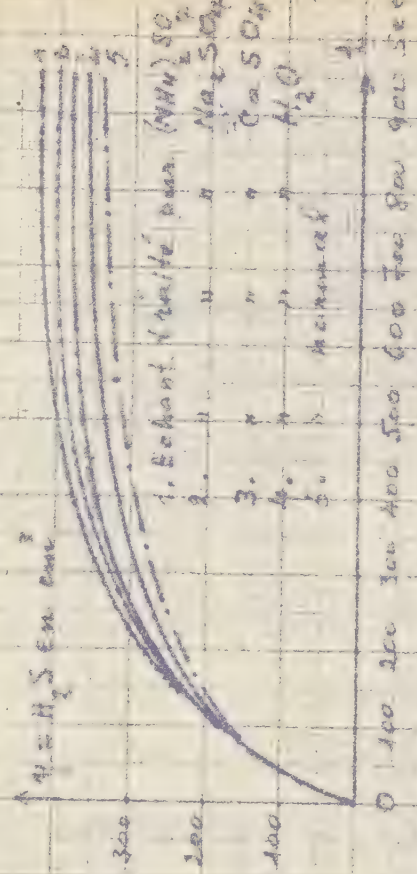


Fig. 32. Influence des traitements thermiques dans l'eau et les solutions salines $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{CaSO}_4$ sur la réactivité du Mn_2O_3 vis-à-vis de H_2S .

1.1.8.2. Influence de la température de recuit

Dans cette série d'essais nous avons établi comment variaient les réactivités des oxydes de manganèse -(III) et -(IV) quand ils subissent un traitement thermique qui consiste en un chauffage de 4 heures à différentes températures. Pour l'échantillon de Mn_2O_3 les températures de recuit étaient 600° , 650° , 700° , 750°C . Pour celui de MnO_2 elles étaient 200° , 250° et 300°C . Enfin, pour celui de MnO_2 nous avons choisi les températures 300° , 350° , 400° et 450°C . A cause de l'oxydation et de la dissociation de différents types d'oxydes de manganèse -(III) et -(IV), dans certains intervalles de températures, nous étions obligés de choisir les intervalles dans lesquels les types d'oxydes étudiés sont stables.

Les courbes des figures 19, 20 et 21 nous représentent, en fonction du temps, le volume de l'hydrogène sulfuré fixé par les différents échantillons en atmosphère H_2S pur.

Il est bien établi que :

1°/ L'élévation de la température produit un phénomène général qui est une diminution de la surface avec élimination des pores de petites dimensions, provoquant une baisse de réactivité. L'échantillon de MnO_2 illustre (fig. 21) cette évolution de la surface.

2°/ Cependant l'échantillon de MnO_2 (fig. 20) montre après recuit à 200°C une forte baisse d'activité. Des traitements

à 250° et 300°C provoquent par contre une augmentation d'activité (Fig. 20). Ces faits peuvent s'interpréter :

Le traitement à 200° provoque un frittage important de l'oxyde (Réf. 13 Soc. ch. Fr. août 1966, p. 2608).

Le traitement à 250°, 300°C provoque une évolution structurale complexe, ainsi que l'on obtient (Réf. 13 Soc. Ch. Fr. août 1966, p. 2608), c'est le changement de structure qui est responsable de cette augmentation.

L'échantillon de $\text{Mn}_2\text{O}_3 \gamma$ montre qu'un traitement à 600° et 650°C augmente l'activité qui baisse lorsque la température atteint et dépasse 700°C. Cette évolution semble liée à la transformation de $\text{Mn}_2\text{O}_3 \gamma$ en $\text{Mn}_2\text{O}_3 \alpha$ qui produirait cette augmentation de surface (Réf. 3 P. PASCAL, XVI, 798). L'élévation ultérieure de la température diminue la surface, donc l'activité.

1.1.8.3. Influence du traitement thermique dans l'eau et les solutions salines sous la pression atmosphérique

Dans cette série d'essais nous avons examiné l'influence d'un traitement thermique dans l'eau ou une solution saline à l'ébullition sous la pression atmosphérique pendant 97 heures. Pour cela nous avons utilisé des ballons munis de reflux, chauffés de même façon et en même temps, à l'aide d'un système à chauffe-ballons électriques. Chaque ballon reçoit 2 g d'oxyde et 100 cm³ d'eau ou de solution saline : Solution saturée de CaSO_4 ,

solutions à 10 % de Na_2SO_4 et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Au début du traitement à l'ébullition, toutes les solutions étaient troubles. Peu à peu les solutions de Na_2SO_4 et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tendent à devenir limpides et l'oxyde se rassemble au fond des ballons comme des précipités lourds. La couleur brune-noire de MnO_2^γ devient noir foncé. La solution saturée de CaSO_4 et de l'eau pure restent troubles et il n'y a aucun changement de couleur. Vers la fin du traitement seulement la solution saturée de CaSO_4 se clarifie et une précipitation partielle de MnO_2 noir se fait. L'eau pure reste toujours trouble et la couleur de MnO_2 demeure brun-noir.

Après avoir filtré, lavé à l'eau et séché à 120°C nous avons fait les essais de fixation de H_2S pour chacun.

Le traitement n'a aucune influence sur l'échantillon de MnO_2^β .

Les résultats de fixation de H_2S obtenus avec deux échantillons de $\text{Mn}_2\text{O}_3^\gamma$ et de MnO_2^γ sont sur les figures 22 et 23. Les traitements thermiques dans l'eau ou une solution saline (Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaSO_4) provoquent une amélioration de leurs réactivités. Ces faits peuvent être interprétés en admettant une évolution structurelle.

D'autre part, on sait en plus (Réf. 13 Soc. Ch. Fr. août 1966, p. 2608-2613) que ces oxydes γ n'ont pas une structure ni une composition bien définies.

1.1.8.4. Influence du stockage à longue durée (influence d'âge)

Nous avons recommencé nos essais de fixation avec les échantillons âgés de Mn_2O_3 χ et MnO_2 χ . Ces deux échantillons étaient gardés dans les flacons bouchés en présence d'air. Les résultats de fixation sont représentés sur la figure 24 à côté de ceux qui ont été obtenus avec les mêmes oxydes frais un an avant. On y voit que les oxydes de manganèse -(III) et -(IV) de types χ obtenus par voie humide perdent partiellement leurs activités dues, à notre avis, à une lente évolution de leurs états de cristallisation. C'est un fait connu des fabricants de masse pour les masques à gaz contre l'oxyde de carbone (hopcalite).

Entre les échantillons âgés et frais de MnO_2 β nous n'avons pas pu constater une différence d'activité.

1.1.9. Influence d'adjonctions

Dans cette série d'essais nous avons voulu montrer l'influence de certaines adjonctions, telles que matières alcalines (Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_4OH) et l'oxyde de fer -(III). Les matières alcalines sont ajoutées directement aux oxydes de manganèse -(III) et -(IV) pendant la préparation de la masse d'essai (0,5 g d'oxyde + 2 g de sciure de sciure de bois + 2,2 cm³ d'eau + 0,025 g de matière alcaline). La matière alcaline ainsi ajoutée correspond à 5 % par rapport à l'oxyde. Quant à l'oxyde de fer -(III) nous l'avons ajouté soit directement soit par coprécipitation de deux oxydes.

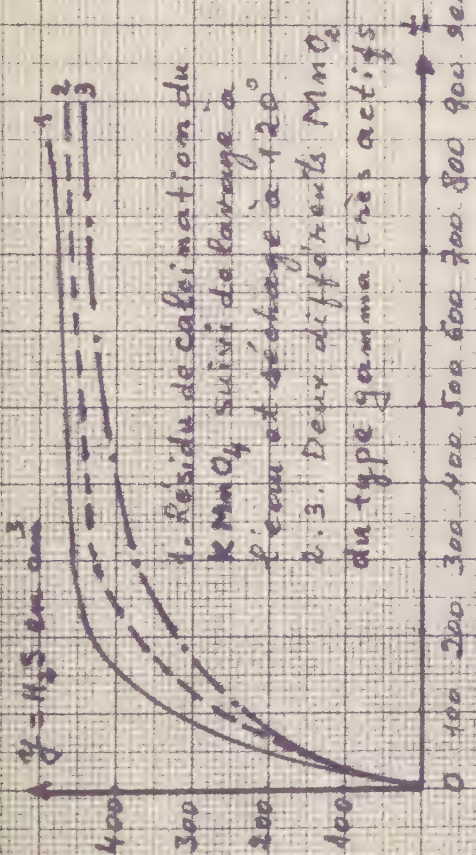


Fig. 27. Courbes de fixation de H_2S d'un manganeite obtenu par calcination du KMnO_4 suivi de lavage à l'eau et séchage à 120° et deux MnO_2 très actifs.

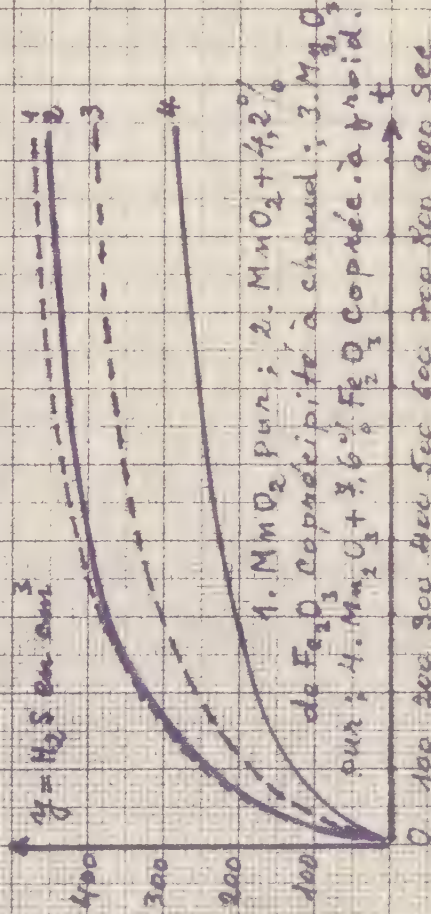


Fig. 28. Influence du Fe_2O_3 coprecipité sur la réactivité du Mn_2O_3 vis-à-vis de H_2S

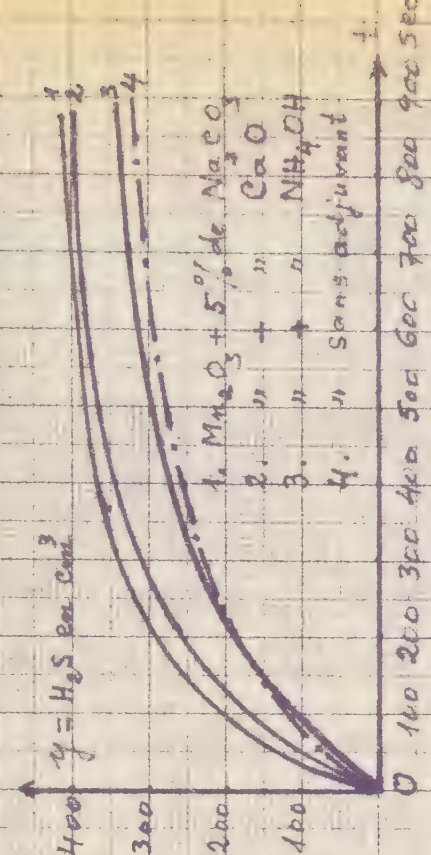


Fig. 25. Influence de matières alcalines sur la réactivité du Mn_2O_3 vis-à-vis de H_2S

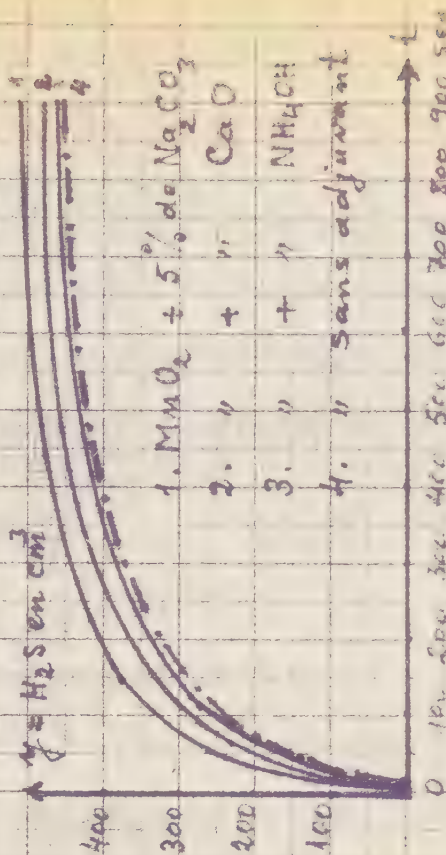


Fig. 26. Influence de matières alcalines sur la réactivité du MnO_2 vis-à-vis de H_2S

1.1.9.1. Influence de matières alcalines

Nous avons préparé les mélanges contenant 5 % de matière alcaline par rapport à l'oxyde étudié. Les figures 25 et 26 représentent les résultats de fixation de deux échantillons d'oxydes de manganèse -(III) et -(IV) et on voit que les matières alcalines comme Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et NH_4OH favorisent le phénomène de fixation. C'est surtout Na_2CO_3 qui a une forte influence. L'ammoniaque influe relativement peu par rapport aux autres, mais son influence est encore marquante.

Cette accélération de fixation de l'hydrogène sulfuré n'est pas un fait absolu d'une réaction comme



A notre avis, l'influence favorable des matières alcalines peut être interprétée de deux façons différentes :

1°/ Formation des ions HS^- et S^{2-} à la couche mince de solution entourant les particules d'oxyde étudié. Ainsi, cette couche mince sera toujours plus concentrée en HS^- et S^{2-} par rapport à une couche formée simplement par de l'eau pure et facilitera le transfert de l'extérieur à l'intérieur de l'oxyde.

2°/ Formation de manganites ou hypomanganites qui semblent plus réactifs vis-à-vis de H_2S par rapport à MnO_2 (ou Mn_2O_3). En effet, si nous préparons un sel de manganite par décomposition thermique de KMnO_4 , suivie d'un lavage à l'eau poussé, le produit noir ainsi obtenu montre une activité plus grande que le MnO_2 gamma (figure 27).

1.1.9.2. Influence d'oxyde de fer -(III)

Dans cette série d'essais nous avons cherché l'influence d'oxyde de fer -(III) sur la réactivité des oxydes de manganèse -(III) et -(IV). Nous avons préparé 2 échantillons de Mn_2O_3 . L'un est préparé par précipitation et oxydation du $\text{Mn}(\text{OH})_2$ à l'air et à froid. L'autre est obtenu de même façon par coprecipitation et oxydation du $\text{Mn}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Deux échantillons de MnO_2 sont préparés, en même temps, par action du KMnO_4 sur MnSO_4 ou $(\text{MnSO}_4 + \text{FeSO}_4)$ en présence de NaOH à chaud. Les courbes de fixation de ces quatre échantillons sont données sur la figure 28.

L'examen des courbes montre que le Fe_2O_3 provoque un abaissement de la réactivité du Mn_2O_3 et du MnO_2 vis-à-vis de H_2S . Dans le cas de MnO_2 l'influence de Fe_2O_3 est faible car il apparaît un simple mélange des deux phases MnO_2 et Fe_2O_3 . Par contre, avec Mn_2O_3 l'influence de Fe_2O_3 est notable car il se forme une solution solide entre Mn_2O_3 et Fe_2O_3 .

1.2. Fixations successives de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes de manganèse -(III) et -(IV)

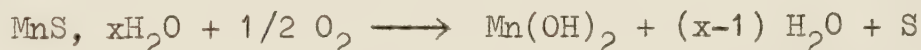
Dans cette partie de nos essais nous avons voulu montrer les caractères de l'action de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes de manganèse -(III) et -(IV) en alternant les revivifications avec l'oxygène, in situ.

Après la première fixation la masse est revivifiée en faisant passer l'oxygène. Puis, nous avons fixé sur la même masse l'hydrogène sulfuré d'après la même méthode (deuxième fixation). La masse est revivifiée de nouveau avec l'oxygène puis a lieu la troisième fixation. Ces opérations de fixation et revivification sont répétées pour les échantillons additionnés de matières alcalines. Les résultats sont représentés sur les figures 29, 30, 31 et 32.

L'examen des courbes montre que la deuxième et la troisième sulfurations sont très lentes.

Pendant la première fixation a lieu, à partir de Mn_2O_3 et MnO_2 une réaction de sulfuration et oxydo-réduction (voir 1.1.5). Le produit final est un mélange du sulfure de manganèse (II) rose ($\text{MnS}, x\text{H}_2\text{O}$)^β cubique et du soufre libre (Réf. (3) P. PASCAL, XVI, p. 867-870).

Lors de la revivification avec l'oxygène, $\text{MnS}, x\text{H}_2\text{O}$ s'oxyde principalement selon la réaction



Il se produit en même temps une petite quantité de sulfite, thiosulfate et sulfate comme produits de réactions secondaires. De toute façon, l'ensemble de ces produits, calculés comme soufre, ne dépasse, généralement pas de 10 % de soufre total (voir 2).

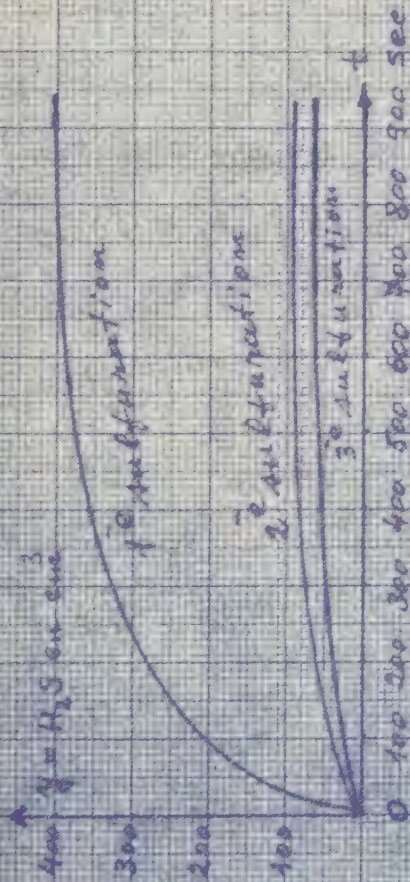


Fig. 34. Fixations successives de H_2S sur le MnO_2 additionné 5% de Na_2CO_3 alternant la reminéralisation in situ avec O_2 .

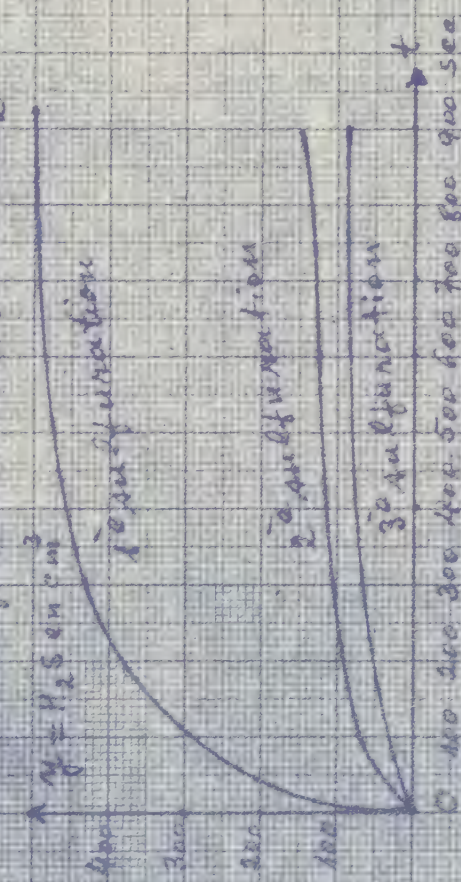


Fig. 32. Fixations successives de H_2S sur le MnO_2 additionné 5% de Na_2CO_3 alternant la reminéralisation in situ avec O_2 .

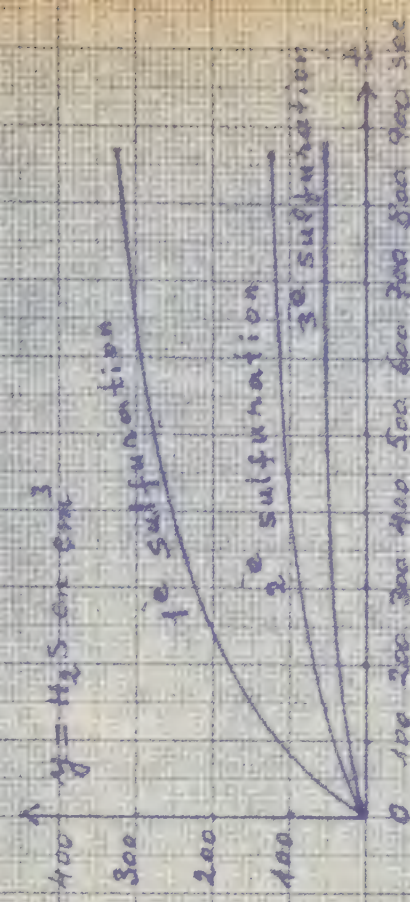


Fig. 29. Fixations successives de H_2S sur le MnO_2 additionné 5% de Na_2CO_3 alternant la reminéralisation in situ avec O_2 .

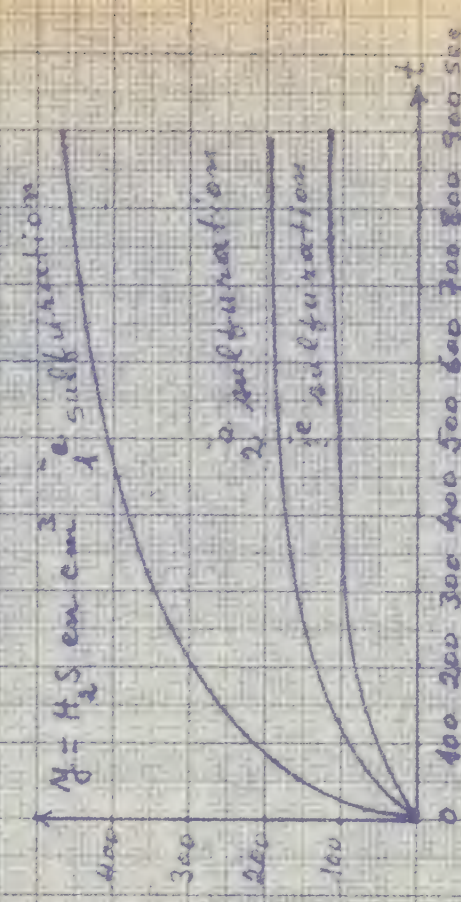
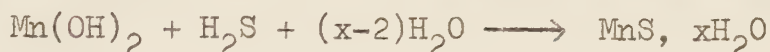


Fig. 30. Fixations successives de H_2S sur le MnO_2 additionné 5% de Na_2CO_3 alternant la reminéralisation in situ avec O_2 .

Pendant la revivification, l'oxydation de Mn(OH)_2 avec l'oxygène en MnOOH est très lente et incomplète. La deuxième et la troisième fixations de H_2S ont lieu, pratiquement, grâce au Mn(OH)_2 formé, qui fixe H_2S en donnant le sulfure de manganèse -(II) rose ($\text{MnS}, x\text{H}_2\text{O}$) β cubique selon la réaction



Le résultat d'une telle fixation sera naturellement plus faible que celui de Mn_2O_3 et MnO_2 anhydres ou hydratés qui peuvent agir, en même temps, avec leurs O_2 actifs.

D'autre part, il est intéressant de remarquer que les échantillons additionnés de matières alcalines fixent l'hydrogène sulfuré pendant la première sulfuration avec une vitesse nettement plus grande que celle de la première sulfuration des oxydes purs. Pour la deuxième et la troisième sulfurations la vitesse est, au contraire, relativement plus faible que celle correspondant aux oxydes purs. Ce dernier phénomène est explicable par la formation de produits oxygénés du soufre (sulfite, thiosulfate, sulfate) comme nous les avons vérifiés par l'analyse chimique.

1.3. Action de l'hydrogène sulfuré dilué dans l'azote sur les oxydes de manganèse -(III) et -(IV)

Cette série d'essais est destinée à mettre en évidence l'action de l'hydrogène sulfuré dilué dans l'azote sur les oxydes de manganèse -(III) et -(IV). L'azote est purifié de son

oxygène grâce à une solution de pyrogallol alcaline mise dans deux flacons laveurs 21 et 22 (fig. 1).

Nous avons préparé des mélanges contenant 50, 25 et 12,5 % de H_2S à l'aide de notre burette à gaz 14, 17 de la figure 1; puis nous avons envoyé le mélange sur la masse d'oxyde dans le petit réacteur 15, comme nous avons fait pour la fixation de H_2S pur.

Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux X, XI, XII, XIII et XIV pour 5 échantillons d'oxydes de manganèse -(III) et -(IV). Pour faciliter la comparaison, nous avons donné en même temps les résultats d'absorption obtenus avec H_2S pur.

La comparaison des résultats nous montre que pour le cas de mélange $H_2S + N_2$, la quantité de H_2S en cm^3 fixée par 1 g d'oxyde de manganèse -(III) ou -(IV), en fonction du temps, peut se représenter avec une formule

$$y = \frac{a \cdot t}{t + k \cdot b} \quad (26)$$

La formule est semblable à (3) donnée en 1.1.6, avec la seule différence qu'ici, il existe un coefficient k devant b . Ce coefficient dépend de la concentration de H_2S dans le mélange. Nous donnons la valeur de K pour quelques concentrations. Les concentrations sont exprimées en $cm^3 H_2S$ par $100 cm^3$ de mélange.

Concentration de H_2S en volume %	Valeurs approchées de K
100 (H_2S pur)	1
50 (H_2S dilué 2 fois)	3,5
25 (H_2S dilué 4 fois)	8
12,5 (H_2S dilué 8 fois)	17,5

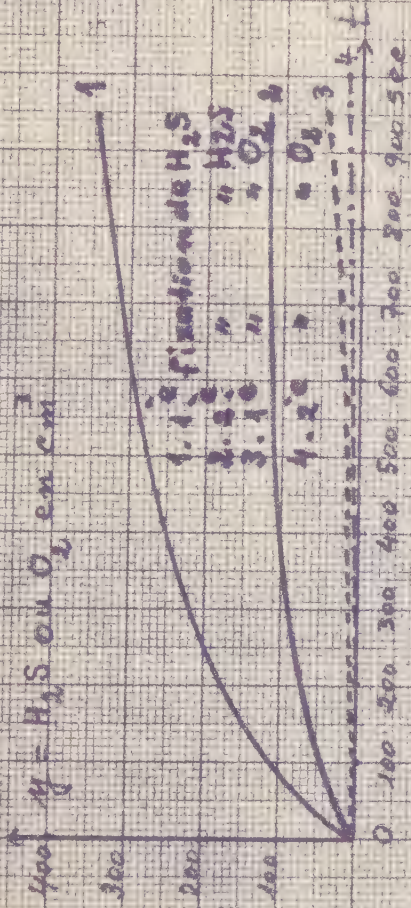


Fig. 35. Courbes de fixation de H_2S du Mn_2O_3 pour la 1^{re} et la 2^e sulfuration

1) H_2S de la masse après " " "

2) O_2 de la masse après " " "

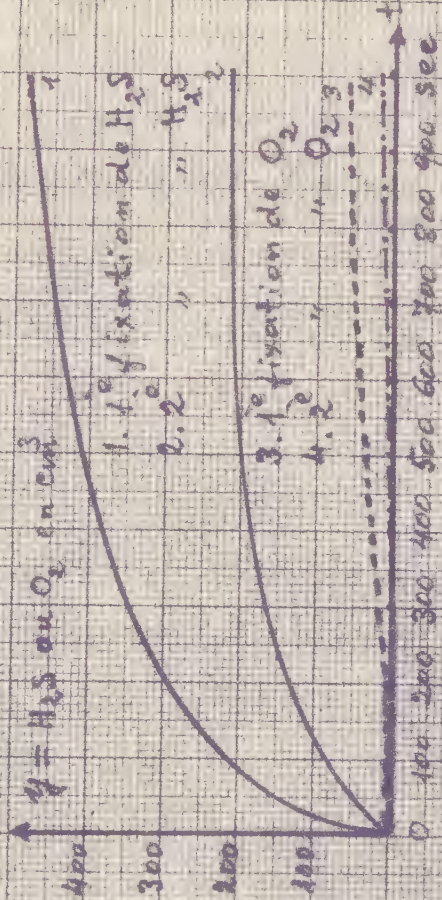


Fig. 36. Courbes de fixation de H_2S du MnO_2 pour la 1^{re} et la 2^e sulfuration

1) H_2S de la masse après " " "

2) O_2 de la masse après " " "

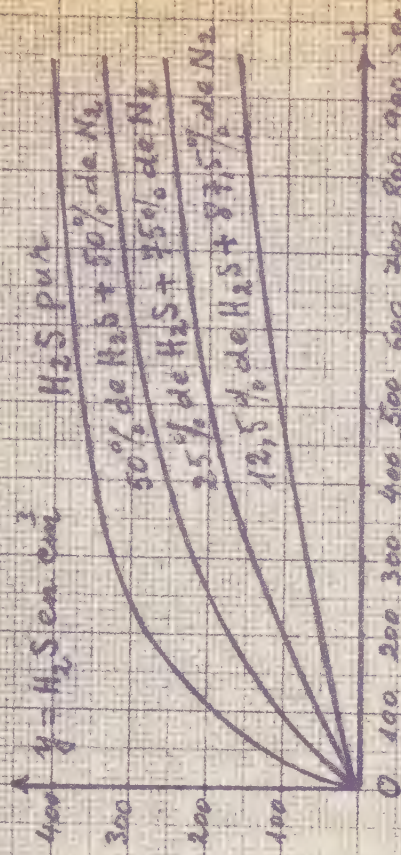


Fig. 33. Action de H_2S pur - ou diluée par N_2 - sur le Mn_2O_3 à la température ambiante

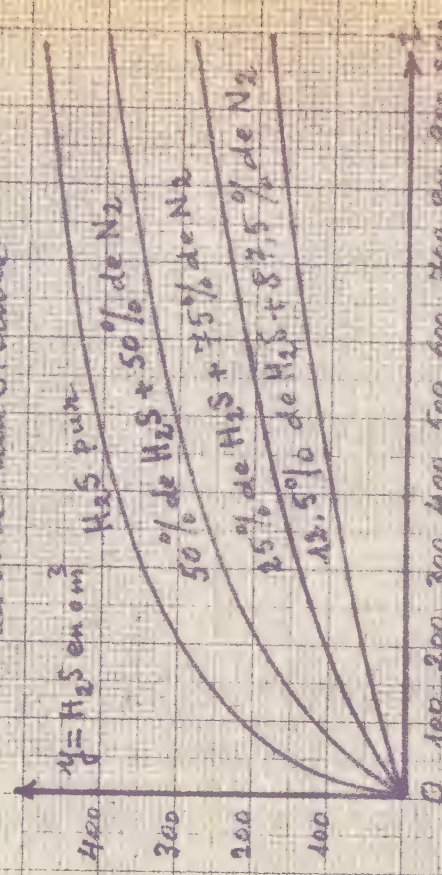


Fig. 34. Action de H_2S pur - ou diluée par N_2 - sur le MnO_2 à la température ambiante

Dans ce cas-là, si nous écrivons la vitesse de fixation à partir de l'équation (26) par différenciation, nous avons

$$v = \frac{dy}{dt} = \frac{(a-y)^2}{K_{ab}} \quad (27)$$

La comparaison entre les concentrations de H_2S et les valeurs de K nous montre que, si nous diluons 1' H_2S , les dilutions de 2, 4, 8 fois correspondent aux valeurs de K qui sont égales à ces chiffres de dilution multipliés approximativement par 2. Nous pouvons donc dire qu'une dilution de 8 fois provoque, d'après (27), une diminution de $8 \times 2 = 16$ (en réalité 17,5) fois de vitesse de fixation par rapport à celle obtenue avec H_2S pur (formule 3).

Les courbes de fixation de H_2S dilué par N_2 étant assimilables aux hyperboles équilatères correspondant à (26), nous nous sommes borné à deux exemples (fig. 33 et 34). Toutes les courbes sont, naturellement, plus ou moins aplaties, suivant le degré de dilution. Pour faciliter la comparaison nous avons tracé les courbes de fixation obtenues avec H_2S pur sur les mêmes figures.

Avec une assez bonne approximation on peut dire que la diminution de la concentration de H_2S dans le rapport 1/2, 1/4, 1/8 provoque la chute de la vitesse de fixation de H_2S dans le rapport 1/4, 1/8, 1/16. Ces faits indiquent qu'il y a sur la surface d'oxyde adsorption simultanée de H_2S et de N_2 avec adsorption préférentielle de l'azote ce qui évidemment limite la quantité de H_2S fixée par unité de temps.

Tableau X : Résultats de fixation de H_2S pur - ou dilué par N_2 - sur l'oxyde de manganèse $-(IV)X$ (échantillon (a)).

t=temps en sec.	H_2S pur $y=H_2S$ en cm^3_n	t=temps en sec.	Mélange 50 % H_2S + 50 % N_2 $y=H_2S$ en cm^3_n	t=temps en sec.	Mélange 25 % H_2S + 75 % N_2 $y=H_2S$ en cm^3_n	t=temps en sec.	Mélange 12,5 % H_2S + 87,5 % N_2 $y=H_2S$ en cm^3_n
47	136,45	59	66,74	52	30,67	57	12,55
97	236,28	118	131,67	104	63,19	113	31,37
150	304,75	181	177,65	157	90,34	169	48,37
208	342,87	245	213,58	211	111,62	226	64,22
269	364,32	308	244,40	265	130,23	283	76,94
330	381,15	371	273,73	319	147,32	340	86,68
391	394,35	436	295,82	373	162,91	398	97,90
453	405,73	501	315,59	427	177,32	456	109,13
516	414,64	566	333,72	482	190,56	515	119,70
579	422,40	633	346,41	536	202,80	575	129,44
642	428,83	700	358,60	591	214,19	634	138,52
705	435,27	769	367,17	646	225,25	694	147,27
768	440,88	837	374,26	701	235,48	750	155,69
832	446,49	905	380,20	757	245,03	810	163,61
896	452,10	973	386,13	813	253,91	870	171,21

Tableau XI : Résultats de fixation de H_2S pur - ou dilué par N_2 - sur l'oxyde de manganèse -(IV) γ (échantillon b).

t=temps en sec.	H_2S pur	t=temps en sec.	Mélange 50 % H_2S + 50 % N_2	t=temps en sec.	Mélange 25 % H_2S + 75 % N_2	t=temps en sec.	Mélange 12,5 % H_2S + 87,5 % N_2
y= H_2S en cm^3_n		y= H_2S en cm^3_n		y= H_2S en cm^3_n		y= H_2S en cm^3_n	
51	133,90	59	73,17	56	29,87	57	10,96
102	254,39	120	140,90	112	65,78	113	30,05
154	337,71	181	195,29	168	98,16	167	48,31
210	386,00	244	239,95	210	125,53	223	68,07
268	413,01	308	276,53	265	150,01	279	81,67
329	431,18	374	307,19	319	171,49	335	97,11
391	444,93	438	331,91	374	190,45	392	111,05
453	456,39	502	353,17	429	206,73	449	125,00
516	465,40	567	371,29	483	222,17	506	136,95
579	472,76	632	386,46	538	238,61	563	148,07
641	478,66	697	400,96	593	250,19	620	158,70
706	484,55	753	412,00	648	261,27	677	168,99
770	489,30	819	421,06	703	271,33	734	178,12
834	491,75	886	428,65	758	279,8 ⁹	791	187,02
898	494,21	955	436,06	814	287,78	848	195,71

Tableau XII : Résultats de fixation de H_2S pur - ou dilué par N_2 - sur
l'oxyde de manganèse -(IV) β (échantillon d)

$t = \text{temps}$ en sec.	H_2S pur	$t = \text{temps}$ en sec.	Mélange 50 % H_2S + 50 % N_2	$t = \text{temps}$ en sec.	Mélange 25 % H_2S + 75 % N_2	$t = \text{temps}$ en sec.	Mélange 12,5 % H_2S + 87,5 % N_2
$y = \text{H}_2\text{S}$ en cm^3n	$y = \text{H}_2\text{S}$ en cm^3n	$y = \text{H}_2\text{S}$ en cm^3n	$y = \text{H}_2\text{S}$ en cm^3n	$y = \text{H}_2\text{S}$ en cm^3n	$y = \text{H}_2\text{S}$ en cm^3n	$y = \text{H}_2\text{S}$ en cm^3n	$y = \text{H}_2\text{S}$ en cm^3n
59	27,06	63	16,50	55	11,83	61	0,33
118	49,00	126	28,71	110	21,35	122	6,27
179	64,18	192	38,94	165	28,02	183	11,39
241	75,40	257	46,86	220	32,52	244	14,69
303	84,64	323	52,64	276	36,03	305	17,50
365	92,73	389	56,93	332	38,70	366	19,65
426	100,15	455	61,05	388	41,20	427	21,79
488	106,75	523	65,18	444	43,70	488	23,11
549	114,51	591	68,15	500	45,87	549	24,44
612	120,45	659	71,12	556	48,04	610	25,76
674	125,23	727	74,08	612	49,87	670	26,58
736	130,68	795	77,05	669	51,04	731	27,41
798	133,15	863	80,02	726	52,21	791	27,90
861	136,95	-	-	783	53,38	852	28,40
923	140,74	-	-	840	54,21	913	28,89

Tableau XIII : Résultats de fixation de H_2S pur - ou dilué par N_2 - sur l'oxyde de manganèse -(III) γ (échantillon e).

$t = \text{temps}$ en sec.	H_2S pur	$t = \text{temps}$ en sec.	Mélange 50 % H_2S + 50 % N_2	$t = \text{temps}$ en sec.	Mélange 25 % H_2S + 75 % N_2	$t = \text{temps}$ en sec.	Mélange 12,5 % H_2S + 87,5 % N_2
$y = \text{H}_2\text{S}$ en cm^3n		$y = \text{H}_2\text{S}$ en cm^3n		$y = \text{H}_2\text{S}$ en cm^3n		$y = \text{H}_2\text{S}$ en cm^3n	
50	118,64	60	59,69	53	27,15	57	10,96
102	203,95	120	112,13	104	56,65	112	27,72
159	256,74	181	154,02	156	82,46	167	43,49
220	290,56	243	188,32	210	105,42	223	57,77
282	316,14	305	217,50	262	125,87	279	70,55
346	332,97	367	242,07	314	145,14	335	81,67
411	346,99	429	263,68	367	162,07	391	92,79
476	359,70	492	279,84	422	176,99	448	103,09
541	368,77	555	292,37	475	191,90	505	112,55
607	377,02	619	303,25	528	204,81	562	121,35
674	383,13	683	311,83	582	216,20	619	129,15
741	389,24	747	319,74	636	226,60	676	136,12
807	395,18	812	326,34	690	234,64	734	143,09
873	401,12	877	332,93	744	242,69	792	150,06
939	407,06	943	339,03	798	250,06	850	157,04

Tableau XIV : Résultats de fixation de H_2S pur - ou dilué par N_2 - sur l'oxyde de manganèse -(III) X (échantillon f).

$t = \text{temps}$ en sec.	H_2S pur	$t = \text{temps}$ en sec.	Mélange 50 % H_2S + 50 % N_2	$t = \text{temps}$ en sec.	Mélange 25 % H_2S + 75 % N_2	$t = \text{temps}$ en sec.	Mélange 12,5 % H_2S + 87,5 % N_2
$y = \text{H}_2\text{S}$ en cm^3n	$y = \text{H}_2\text{S}$ en cm^3n	$y = \text{H}_2\text{S}$ en cm^3n	$y = \text{H}_2\text{S}$ en cm^3n	$y = \text{H}_2\text{S}$ en cm^3n	$y = \text{H}_2\text{S}$ en cm^3n	$y = \text{H}_2\text{S}$ en cm^3n	$y = \text{H}_2\text{S}$ en cm^3n
57	75,30	62	49,32	52	22,99	57	7,97
113	133,74	124	93,54	106	34,23	113	20,58
172	164,85	186	129,05	161	77,66	169	32,70
232	192,51	250	158,15	215	40,41	225	43,66
290	223,12	315	184,13	270	72,49	282	53,45
348	245,06	381	205,83	324	84,57	338	63,08
408	256,19	448	225,23	378	96,65	395	72,21
468	267,98	516	242,16	432	105,71	452	81,00
528	278,95	585	257,62	487	113,77	509	89,47
589	287,46	655	271,92	542	121,32	566	97,61
648	295,64	725	283,59	597	128,87	623	105,58
710	301,54	795	295,26	652	136,09	680	112,55
770	308,08	865	304,47	707	142,80	737	119,19
831	313,98	935	313,68	762	149,17	795	125,16
892	319,87	1005	321,57	817	155,22	853	130,97

C H A P I T R E 2

2. ACTION DE L'OXYGENE SUR LES PRODUITS SULFURES OBTENUS.

PHENOMENE DE REVIVIFICATION

Dans la partie 1.2 nous avons déjà parlé, à propos des sulfurations successives des oxydes de manganèse -(III) et -(IV) du phénomène de revivification. Nous voulons étudier maintenant, d'une manière plus approfondie, l'action de l'oxygène sur les produits sulfurés obtenus pendant la fixation de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes de manganèse -(III) et -(IV). Le produit de la sulfuration est un mélange de sulfure de manganèse -(II) rose, de soufre libre et de dérivés oxygénés de soufre (sulfite, thiosulfate, sulfate).

La masse sulfurée placée dans le réacteur 15 (fig. 1) est traité par l'oxygène. L'étude de la quantité d'oxygène fixée, en fonction du temps, donne une courbe qui caractérise le phénomène de revivification. L'oxygène réagit presque uniquement sur le sulfure de manganèse -(II) suivant la réaction



En effet les résultats d'analyse chimique donnés dans le tableau XV montrent que les quantités de soufre à l'état de sulfate, de sulfite et de thiosulfate sont faibles dans la masse sulfurée.

Tableau XV : Résultats de fixation de H_2S sur les oxydes de manganèse -(III) et -(IV) calculés en g de soufre pour 100 g d'oxyde.

Soufre en g/100 g d'oxyde	Echantillons			
	$MnO_2 \beta$	$MnO_2 \gamma$	$Mn_2O_3 \gamma$	$Mn_2O_3 \alpha$
S en Sulfate	2,35	2,79	1,91	1,67
S en Sulfite	0,48	0,24	0,00	0,16
S en thiosulfate	0,00	0,84	0,64	0,32
S en Sulfure	33,35	33,75	39,70	38,96
S libre	35,86	35,62	17,42	17,53
S total	72,04	73,24	59,67	58,64

Les essais de revivification ont été effectués sur 6 échantillons :

1. Echantillon (a) $MnO_2 \gamma$ pur
2. Echantillon (a) $MnO_2 \gamma$ pur + 5 % de Na_2CO_3
3. Echantillon du type $MnO_2 \gamma$ contenant 4,3 % de Fe_2O_3
coprécipité obtenu de même façon que l'échantillon (a) +
5 % de Na_2CO_3
4. Echantillon (f) $Mn_2O_3 \gamma$ pur
5. Echantillon (f) $Mn_2O_3 \gamma$ pur + 5 % de Na_2CO_3
6. Echantillon du type $Mn_2O_3 \gamma$ contenant 2,3 % de Fe_2O_3
coprécipité obtenu de même façon que l'échantillon (f) +
5 % de Na_2CO_3 .

Les résultats portés sur les figures 35-40 résument les chiffres obtenus après 1ère et 2ème revivifications

L'étude de ces courbes montre que l'absorption de O_2 se fait avec une vitesse très lente par rapport à celle de H_2S . Au commencement il y a une période d'induction de 2-5 minutes.

Il est important de remarquer que la masse sulfurée obtenue par sulfuration d'un oxyde de manganèse -(III) ou -(IV) contenant d'adjuvants comme matières alcalines et l'oxyde de fer -(III), absorbe plus de O_2 que celle obtenue de même façon, à partir d'un oxyde sans adjuvant.

D'autre part, l'examen des courbes d'absorption de O_2 montre qu'elles sont très aplaties et assimilables à des droites dans de larges périodes de temps. Mais elles doivent tendre vers une limite correspondant à la moitié du volume de H_2S fixé.

Pendant l'action de O_2 sur la masse sulfurée les composés oxygénés du soufre augmentent et deviennent approximativement de l'ordre 10-15 % du soufre total (tableau XVI).

Tableau XVI : Résultats d'analyse du soufre des masses obtenues par sulfuration des oxydes de manganèse -(III) et -(IV) en alternant la revivification avec l'oxygène à la température ambiante.

Echantillons originaux	Soufre en g/100g d'oxyde original					
	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	S^{2-}	S^0	Total
1. $MnO_2 \beta$	2,65	0,66	2,92	0,00	46,58	52,81
2. $MnO_2 \gamma$	2,33	0,00	3,36	0,00	54,20	59,89
3. $Mn_2O_3 \gamma$	2,05	0,15	2,75	0,00	27,67	32,62
4. $Mn_2O_3 \alpha$	1,97	0,40	1,58	0,00	32,24	36,19

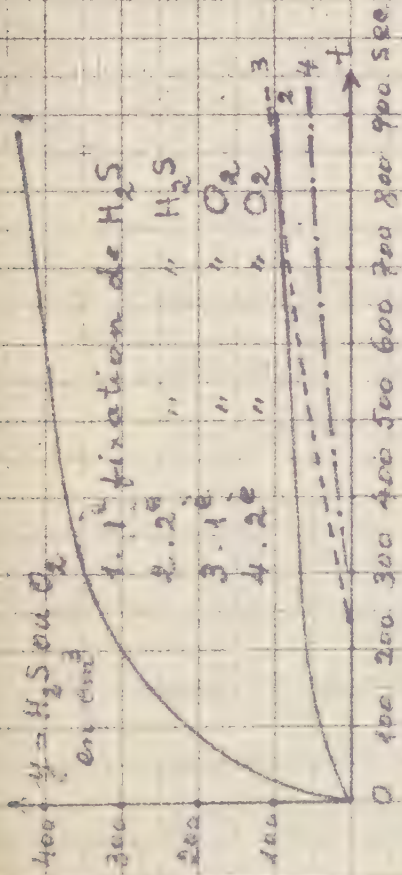


Fig. 39. Courbes de fixation de H_2S du Mn_2O_3 contenant 2,3% de Fe_2O_3 précipité et 5% de Na_2CO_3 pour la 1^{re} et la 2^e sulfuration, 2) O_2 de la même masse après chaque sulfuration.

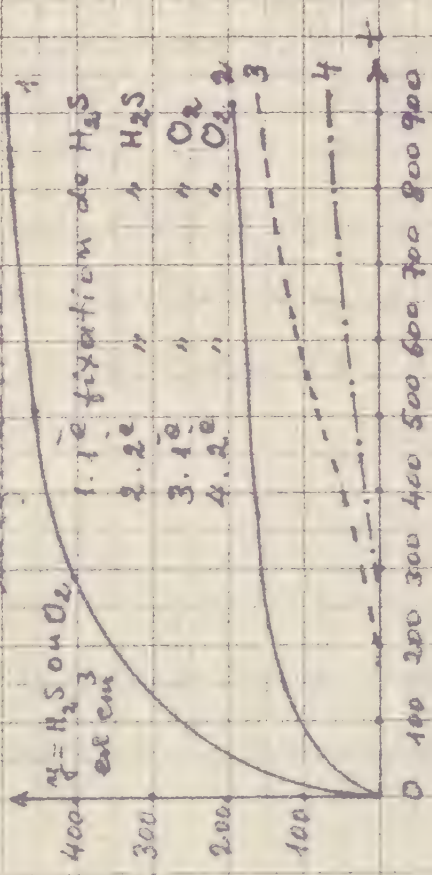


Fig. 40. Courbes de fixation de H_2S du Mn_2O_3 contenant 4,3% de Fe_2O_3 précipité et 5% de Na_2CO_3 pour la 1^{re} et la 2^e sulfuration, 2) O_2 de la même masse après chaque sulfuration.

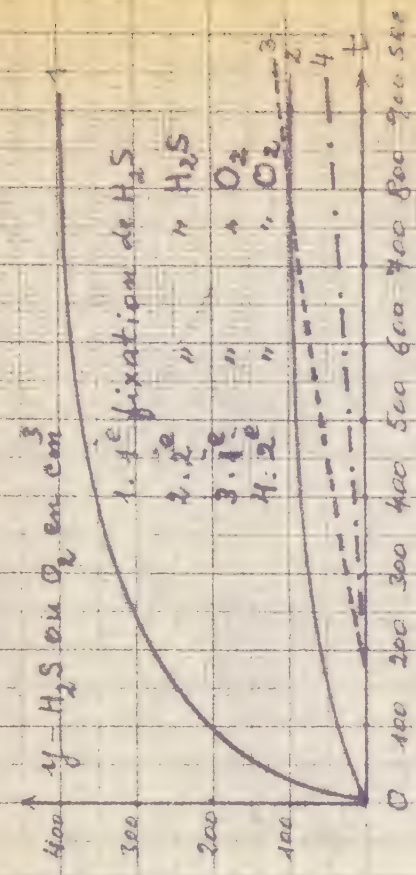


Fig. 37. Courbes de fixation de H_2S du Mn_2O_3 additionné de 5% de Na_2CO_3 pour la 1^{re} et la 2^e sulfuration, 2) O_2 de la même masse après la 1^{re} et la 2^e sulfuration.

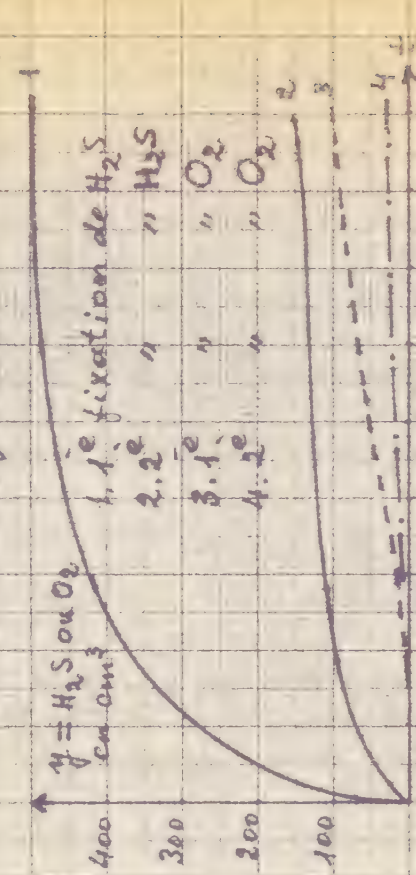


Fig. 38. Courbes de fixation de H_2S du Mn_2O_3 additionné de 5% de Na_2CO_3 pour la 1^{re} et la 2^e sulfuration, 2) O_2 de la même masse après chaque sulfuration.

CHAPITRE 3

3. ACTION CONJUGUEE DE H_2S DE O_2 SUR LES OXYDES DE MANGANESE -(III° ET -(IV)

3.1. Essais faits pour étudier la variation de fixation du mélange stoechiométrique en fonction du temps

Les résultats de l'action de O_2 sur les masses sulfurées donnent une idée de la vitesse de la réaction entre l'oxygène et la matière sulfurée. Toutefois, ces essais sont de peu de valeur quand il s'agit de la réaction conjuguée de l'hydrogène sulfuré et l'oxygène.

C'est pour cette raison que nous avons décidé d'étudier l'action conjuguée de H_2S et de O_2 sur les oxydes de manganèse -(III) et -(IV).

Dans ce but, nous avons employé le même appareil décrit en 1.1.3 (figure 1). A l'aide de burettes à gaz 14, 17 et flacons de niveau 13, 18 nous avons préparé dans la burette 14 un mélange stoechiométrique de $H_2S + 1/2 O_2$ concentré - ou dilué par l'azote -. Les mélanges ainsi préparés ont été envoyés dans le réacteur 15 dans lequel se trouve l'oxyde à essayer. Le reste du gaz sortant du réacteur 15 a été récupéré dans la burette à gaz 17 pour mesurer le volume. D'autre part, nous avons adapté un appareil d'Orsat pour contrôler la composition du gaz récupéré dans la burette 17.

La question qui nous intéresse est la suivante : existe-t-il une absorption d'oxygène avant que la masse soit saturée ou bien la revivification ne commence-t-elle qu'après la fin de la fixation de l'hydrogène sulfuré?

Les essais montrent qu'au commencement il y a seulement fixation de H_2S , car l'analyse du gaz indique que la totalité de l'oxygène se trouvant dans le gaz d'entrée existe dans le gaz de sortie. A partir de cette première période qui dure 2-5 minutes suivant l'échantillon commence une deuxième période dans laquelle il y a une absorption conjuguée de H_2S et de O_2 , mais dans une proportion variable. Enfin on arrive à une troisième période dans laquelle l'action conjuguée de H_2S et de O_2 est pratiquement stoechiométrique. En effet, par action d'un mélange de 66,67 % de H_2S et de 33,33 % de O_2 sur l'oxyde de manganèse -(IV) (échantillon b) nous avons constaté qu'au bout de 25 minutes, les quantités de H_2S et de O_2 fixées par 1 g d'oxyde sont respectivement $708,6 \text{ cm}^3$ de H_2S et $102,5 \text{ cm}^3$ de O_2 . Pour être saturé de H_2S , 1 g d'oxyde exige 514 cm^3 de H_2S ; la masse, après la saturation, a donc fixé $708,6 - 514 = 194,6 \text{ cm}^3$ de H_2S et $102,5 \text{ cm}^3$ de O_2 . Ces volumes se trouvent dans la proportion $\frac{194,6}{102,5} \approx 1,9$, en bonne concordance avec la proportion théorique 2,0.

L'explication de cette répartition de l'absorption est facile, car nous avons déjà constaté que l'absorption de l'oxygène par la masse sulfurée se produit avec une vitesse plus

faible que l'absorption de l'hydrogène sulfuré par la masse d'oxyde, ce qui fait que dans la première période, l'oxygène n'a pas le temps de réagir. Dans la deuxième période, il y a bien une certaine absorption de O_2 , mais l'absorption de H_2S domine. Dans la troisième période, la matière est saturée de H_2S et absorbe l'oxygène avec une certaine vitesse.

Nous donnons sur les figures 41-47, les résultats d'essais représentés par les courbes qui montrent les différences entre l'absorption de H_2S et l'absorption d'un mélange stoechiométrique de H_2S et de O_2 , soit 66,67 % de H_2S et 33,33 % de O_2 , ainsi que celles des mélanges stoechiométriques ($H_2S + 1/2 O_2$) dilués par N_2 . Nous avons employé l'échantillon (a) de MnO_2 et (f) de Mn_2O_3 ou des échantillons contenant Fe_2O_3 . A côté de ces échantillons purs ou contenant du Fe_2O_3 nous avons essayé l'échantillon (a) de MnO_2 en mélangeant 5 % de Na_2CO_3 , ainsi que deux oxydes naturels de MnO_2 contenant une grande proportion de Fe_2O_3 (voir le tableau XIX).

Nos essais faits avec le mélange stoechiométrique de H_2S et de O_2 nous conduisent à faire la conclusion suivante :

1°) Pendant la fixation du mélange ($H_2S + 1/2 O_2$) pur, c'est-à-dire du mélange de 66,67 % de H_2S et de 33,33 % de O_2 , dans une première période le O_2 joue plutôt le rôle d'un diluant. Dans une deuxième période il commence à réagir simultanément avec H_2S . C'est pour cette raison que la vitesse de réaction de fixation d'un mélange stoechiométrique de H_2S et de O_2 est

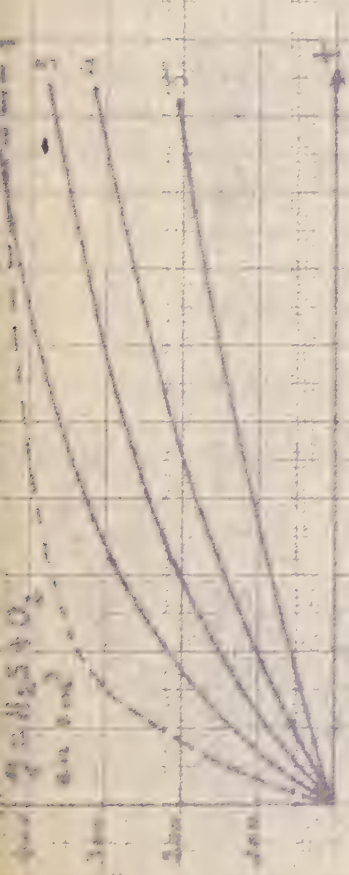


Fig. 43. Action conjuguée de H_2S et de O_2 sur le Fe .

1. H_2S pur
2. 66,67% de H_2S + 33,33% de O_2
3. 33,50% " " + 16,50% " " + 50% de N_2
4. 16,60% " " + 8,40% " " + 75% " "
5. 8,30% " " + 4,20% " " + 87,5% " "

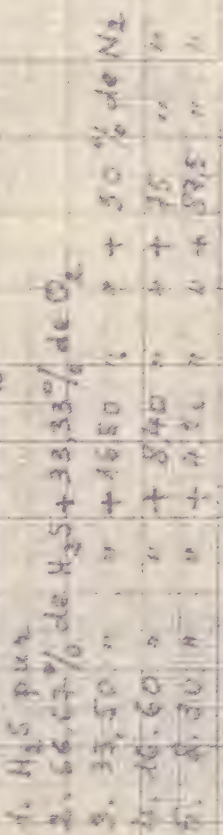


Fig. 44. Action conjuguée de H_2S et de O_2 sur le Fe .

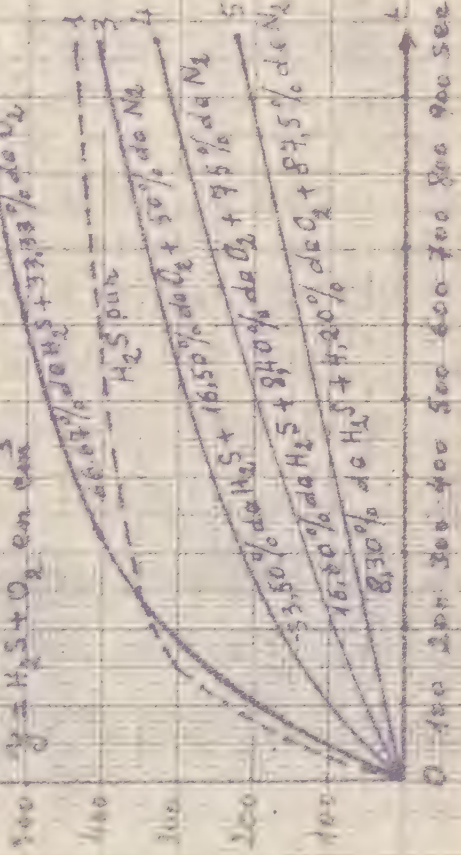


Fig. 45. Action conjuguée de H_2S et de O_2 sur le Fe .

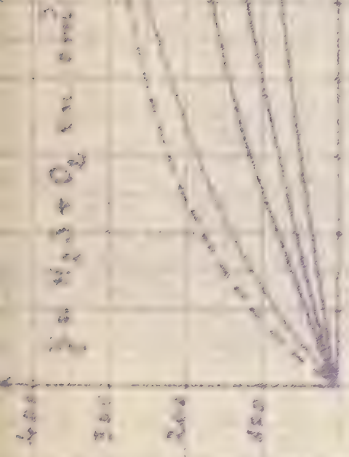


Fig. 46. Action conjuguée de H_2S et de O_2 sur le Fe .

1. H_2S pur
2. 66,67% de H_2S + 33,33% de O_2
3. 33,50% " " + 16,50% " " + 50% de N_2
4. 16,60% " " + 8,40% " " + 75% " "
5. 8,30% " " + 4,20% " " + 87,5% " "

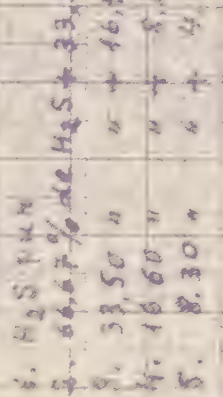


Fig. 47. Action conjuguée de H_2S et de O_2 sur le Fe .

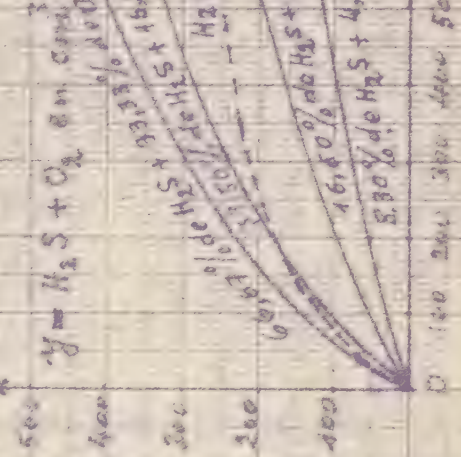


Fig. 48. Action conjuguée de H_2S et de O_2 sur le Fe .

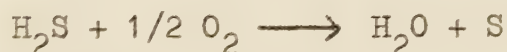
petite au début du phénomène par rapport à celle de H_2S pur. Mais, peu de temps après, elle atteint à celle de H_2S pur et puis elle devient plus grande que cette dernière.

2°) En cas d'addition de matière alcaline (Na_2CO_3) comme adjuvant la première période devient très étroite; l'action conjuguée de H_2S et de O_2 commence dans la première minute et la vitesse de fixation est très grande (figure 45).

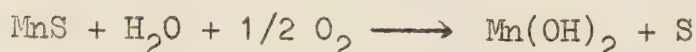
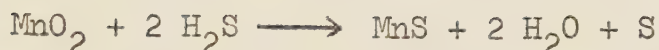
3°) Les échantillons contenant de l'oxyde de fer -(III) comme adjuvant montrent clairement une fixation plus efficace que celle des échantillons purs.

4°) La dilution du mélange stoechiométrique de ($\text{H}_2\text{S} + 1/2 \text{O}_2$) par l'azote élargit la première période dans laquelle l'oxygène ne réagit pas.

5°) L'efficacité de l'oxygène dans le mélange est très nette et la fixation de H_2S est beaucoup plus importante qu'avec H_2S pur. Les oxydes de manganèse -(III) et -(IV) catalysent la réaction



dès qu'il se forme une certaine quantité de sulfure de manganèse -(II). Mais il se peut aussi que la réaction précédente résulte d'une succession de réactions :



Dans l'hypothèse de la catalyse les adjuvants active-
raient le catalyseur. Dans la seconde hypothèse ils facilite-
raient l'absorption de H_2S .

3.2. Essais faits pour étudier la capacité de fixation de H_2S de différents oxydes de manganèse -(III), et -(IV) en présence de O_2 , en milieu très dilué par N_2

3.2.1. Mode opératoire des essais

Dans cette série d'essais nous avons voulu étudier la
capacité de fixation de H_2S de différents oxydes manganèse -(III)
et -(IV) lors d'une sulfuration à l'aide de H_2S très dilué par
l'azote en présence de O_2 de telle sorte que H_2S et O_2 se trou-
vent dans une proportion approximativement stoechiométrique 2/1
avec les concentrations 3 mg H_2S /l et 1,5 mg O_2 /l. Nous sommes
en présence, ainsi, d'un mélange gazeux analogue à certains gaz
industriels.

Avec nos échantillons d'oxyde de manganèse -(III) et
-(IV) nous avons préparé une masse épurante type de compso-
tion suivante :

2 g d'oxyde de manganèse -(III) et -(IV)

4 g de sciure de bois

7 g ou 7 cm³ d'une solution ammoniacale de 1 %

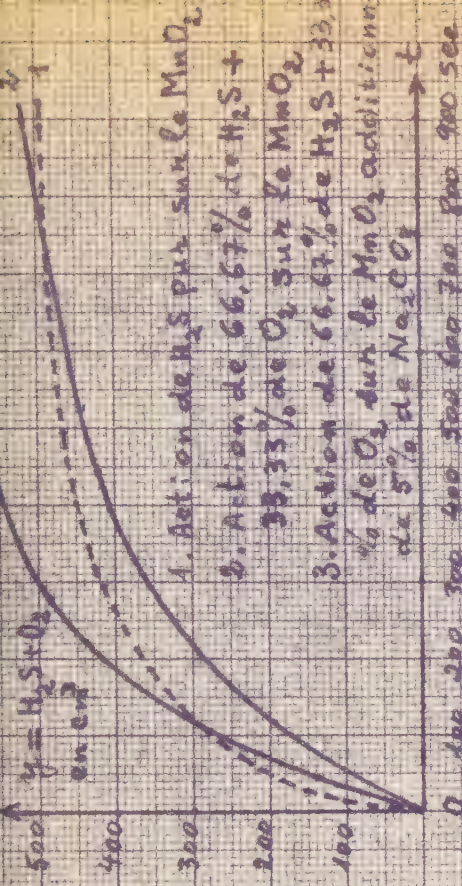


Fig. 45. Action conjuguée de H_2S et de O_2 sur le MnO_2 pur ou additionné de 5% de Na_2CO_3

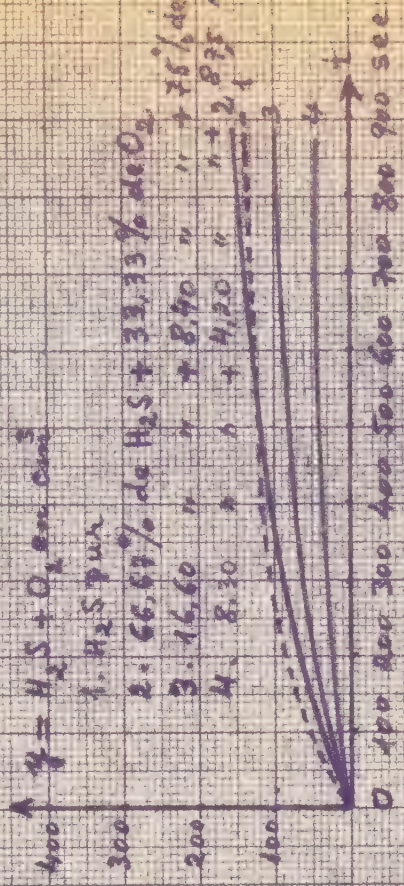


Fig. 46. Action conjuguée de H_2S et de O_2 sur l'oxyde naturel contenant 37,5% de MnO_2 et 23,68% de Fe_2O_3 (minerai tunc d'Emet)

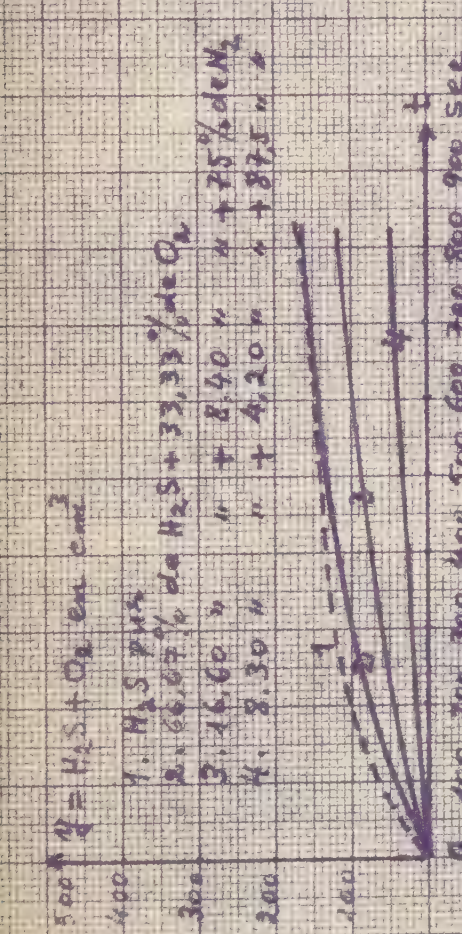


Fig. 47. Action conjuguée de H_2S et de O_2 sur l'oxyde naturel contenant 35,58% de MnO_2 et 39,48% de Fe_2O_3 (minerai tunc de Balikesir)

La masse épurante ainsi préparée est placée dans la colonne d'absorption de l'appareil représenté figure 48. On y fait passer un courant de N_2 mélangé de H_2S et de O_2 , de telle sorte que le mélange gazeux contient approximativement 3 mg de H_2S et 1,5 mg de O_2 par litre. La température du gaz à l'entrée est $25^\circ C$ et la vitesse de passage 5-6 mm/sec. à travers la colonne d'absorption. Ce passage dure jusqu'à ce que la solution d'acétate de cadmium dans le tube laveur placé à la sortie de la colonne d'absorption commence à jaunir. L'introduction de H_2S dans l'azote est arrêtée et on commence à augmenter peu à peu la quantité de O_2 . Finalement on fait passer un courant d'air humide pendant 2 heures et on vidange la matière de la colonne d'absorption. Ensuite, on la sèche à $80^\circ C$ à l'étuve.

Après refroidissement dans le dessiccateur, on dose le soufre libéré, par CS_2 et le soufre combiné oxygéné d'après la méthode ESCHKA donnée dans l'ouvrage du Dr F. SCHUSTER publié pour les laboratoires gazières (17).

Les résultats de capacité de fixation sont donnés dans le tableau XVII.

3.2.2. Observations faites pendant la fixation de H_2S , en présence de O_2 et en milieu très dilué par N_2

Indiquons maintenant les observations faites pendant la fixation de H_2S , en présence de O_2 et en milieu très dilué par l'azote.

Il y semble y avoir deux périodes d'absorption :

- pendant la première période de l'absorption qui dure longtemps (2 jours) la couleur brun-noire de la masse ne change pratiquement pas le long de la colonne d'absorption;

- la deuxième période est caractérisée par l'apparition à l'entrée du gaz d'une petite couche grisâtre qui augmente peu à peu. Il n'existe pas de zone intermédiaire entre la couche grisâtre et brun-noire : la symétrie est très nette.

Les phénomènes semblent pouvoir s'interpréter en tenant compte du fait que la réaction de H_2S est plus rapide que l'action de l'oxygène. L'hydrogène sulfuré dilué réagit sur les premières couches qu'il rencontre et les sature rapidement. Ces couches étant saturées H_2S va se fixer progressivement dans toute la colonne. Mais pendant ce temps l'oxygène agit sur les couches sulfurées les premières, les revivifie, et H_2S peut réagir à nouveau.

Dans la zone inférieure de la colonne, le jeu de réaction de fixation et de la revivification fait que la teneur en S libre croît rapidement et provoque l'apparition de la couleur grisâtre due au soufre : Le même phénomène se produit avec Fe_2O_3 . Le soufre recouvre progressivement MnS qui ne peut pas être réoxydé, si bien que les premières couches deviennent inactives : la zone grise se développe alors en hauteur.

Dans l'hypothèse de la catalyse, l'activité du catalyseur diminuerait au fur et à mesure que le soufre se forme : la

partie inférieure est en plus grande quantité évoluerait le plus vite.

Il est intéressant de noter que, pour tous les échantillons, sauf ceux de β MnO_2 préparés par calcination du $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (échantillons d et d₁), le gaz à la sortie de la colonne d'absorption ne présente de H_2S décelable à l'aide de la solution d'actétate de cadmium qu'après la disparition quasi-totale de la couche brun-noire à l'extrémité de la colonne. Ce fait corrobore l'interprétation qui vient d'être donnée.

Pour les échantillons d et d₁, les couches de sulfure sont presque roses, contrairement aux autres qui sont grisâtres. Les échantillons d et d₁ sont peu actifs, difficilement revivifiable.

Les résultats dans le tableau XVII et les observations faites durant les essais nous montrent que les vitesses et les capacités de fixation de H_2S , en présence de O_2 et en milieu très dilué par l'azote sont très grandes, mais différentes d'un échantillon à l'autre, même pour les échantillons de même formule et de même structure, ce qui nous prouve encore une fois l'influence du mode de préparation dont nous avons déjà parlé en 1.1.8.1.

3.2.3. Influence d'adjuvants sur la capacité de fixation
de H_2S des oxydes de manganèse -(III) et -(IV), en
présence de O_2 et en milieu très dilué par N_2

3.2.3.1. Influence de matières alcalines

Le tableau XVII nous montre que les masses humectées d'eau ammoniacale à 1 % ont des capacités plus grandes que celles humectées avec la même quantité d'eau pure. Nous avons préparé deux masses à partir d'un seul oxyde de manganèse -(IV) (échantillon a), en introduisant du Na_2CO_3 et du $CaCO_3$ dans le mélange, tel que les deux masses A et B possèdent les compositions suivantes :

A	B
2,5 g de MnO_2	2,5 g de MnO_2
2,5 g de sciure de bois	2,5 g de sciure de bois
0,5 g de $CaCO_3$	0,5 g de Na_2CO_3
7 cm ³ d'eau pure	7 cm ³ d'eau pure

En suivant le même mode opératoire que nous avons appliqué pour les essais précédents, nous avons trouvé les résultats que nous donnons dans le tableau XVIII.

Tableau XVII : Capacité de fixation de H_2S de différents oxydes de manganèse -(III) et -(IV), en présence de O_2 , en milieu très dilué par N_2 .

Echantillons	Basicité de la masse	% de teneur en soufre sur sec			Rapport Soufre libre / Soufre combiné
		Soufre libre	Soufre combiné oxygéné	Soufre total	
a MnO_2 pur γ	neutre	67,37	21,72	89,09	3,10
	basique	96,81	10,48	107,29	9,23
a ₁ $MnO_2 \gamma + 5,2 \% Fe_2O_3$	neutre	51,99	5,75	57,74	9,04
	basique	58,68	6,30	64,98	9,31
a ₂ $MnO_2 \gamma + 4,3 \% Fe_2O_3$	neutre	50,84	4,76	55,60	10,68
	basique	45,14	5,69	50,83	7,93
b MnO_2 pur γ	neutre	89,57	8,08	97,65	11,08
	basique	67,65	9,83	77,48	6,88
b ₁ $MnO_2 \gamma + 13,8 \% Fe_2O_3$	neutre	62,17	6,52	68,69	9,53
	basique	75,39	6,95	82,34	10,84
d MnO_2 pur β	neutre	10,57	1,66	12,23	6,36
	basique	16,95	2,91	19,86	5,82
d ₁ $MnO_2 \beta + 3,7 \% Fe_2O_3$	neutre	20,33	2,64	22,97	7,70
	basique	22,50	2,99	25,49	7,52
d ₂ MnO_2, K_2O	neutre	52,93	19,71	72,64	2,68
	basique	55,75	8,78	64,53	6,34
f Mn_2O_3 pur γ	neutre	22,04	3,15	25,19	6,99
	basique	19,92	2,50	22,42	7,96
f ₁ $Mn_2O_3 \gamma + 28 \% Fe_2O_3$	neutre	17,70	2,96	20,66	5,97
	basique	22,69	3,62	26,31	6,26
h Mn_2O_3 pur α	neutre	20,14	2,69	22,43	8,79
	basique	25,98	4,75	30,75	5,47

Les masses ont été préparées à partir de 2 g d'oxyde, de 4 g de sciure de bois et 7 g d'eau (ou 7 cm³ d'une solution ammoniacale de 1 %). Les masses préparées avec de l'eau sont neutres; celles préparées avec de la solution ammoniacale sont basiques.

Tableau XVIII : Comparaison des capacités de fixation de H_2S d'un MnO_2 additionné de $CaCO_3$ (A) et de Na_2CO_3 (B).

Masses préparées	% de teneur en Soufre sur MnO_2			Rapport $\frac{S \text{ libre}}{C \text{ combiné}}$
	S libre	S combiné oxygéné	S total	
A	106,64	8,30	114,94	12,84
B	113,75	8,13	121,88	13,99

Les résultats des tableaux XVII et XVIII nous conduisent à admettre que les matières alcalines ajoutées aux mélanges d'oxydes de manganèse -(III) et -(IV), de sciure de bois et d'eau ont une influence positive sur les capacités de fixation de H_2S des masses préparées, en milieu très dilué et en présence de O_2 . Autrement dit, l'élévation du pH d'une masse à base d'oxyde de manganèse -(III) et -(IV) favorise la fixation de H_2S .

3.2.3.2. Influence d'oxyde de fer -(III)

D'après les résultats obtenus avec les échantillons d'oxydes de manganèse -(III) et -(IV) purs ou contenant une plus ou moins grande proportion de Fe_2O_3 (tableau XVII), nous pouvons dire que l'oxyde de fer -(III) a, en général, une influence surtout en milieu alcalin, sur la capacité de fixation de H_2S des oxydes de manganèse -(III) et -(IV) en améliorant la fixation

de H_2S très dilué, en présence de O_2 . Pour les échantillons très réactifs comme a, b, l'influence de Fe_2O_3 n'est pas positive comme le montrent les résultats de fixation des échantillons a_1 , a_2 et b_1 qui diffèrent de a et de b par leur teneur de Fe_2O_3 .

C H A P I T R E 44. EMPLOI D'OXYDES NATURELS

Dans cette partie de nos études nous avons voulu montrer comment les oxydes naturels à base d'oxyde de manganèse -(IV) fixent l'hydrogène sulfuré. Nous avons essayé deux oxydes naturels que nous nommons :

- 1) Minerai turc d'Emet,
- 2) Minerai turc de Balikesir.

Les résultats d'analyses chimiques et d'essais physiques de ces échantillons sont donnés dans le tableau XIX; ce sont des pyrolusites naturelles contenant une forte proportion de Fe_2O_3 .

Avec le minerai turc d'Emet nous avons fait les essais de laboratoire et d'exploitation. La composition du minerai varie d'une carrière à l'autre, d'où l'hétérogénéité des échantillons. Le minerai turc de Balikesir se montre relativement homogène : nous avons fait seulement les essais de laboratoire. Les essais techniques sont en cours.

4.1. Essais de laboratoire4.1.1. Essais faits pour étudier la variation de fixation
de H_2S , en fonction du temps

Nous avons fixé l'hydrogène sulfuré pur et le mélange stoechiométrique de H_2S et de O_2 concentré - ou dilué par

l'azote - sur les deux oxydes naturels cités ci-dessus. Les résultats sont donnés par les courbes des figures 46 et 47.

L'étude de ces courbes montre qu'elles sont très aplaties par rapport à celles d'oxydes artificiels. Les oxydes naturels étudiés sont peu réactifs par rapport à ces derniers.

Tableau XIX : Analyses chimiques et essais physiques des échantillons à base d'oxyde de manganèse naturels

Valeurs recherchées	Minerai turc d'Emet			Minerai turc de Balikesir
	I	II	III	
Humidité à 120°C	4,17 %	3,21 %	4,25 %	3,20 %
Perte à 800-850°C	8,95 %	10,24 %	11,96 %	12,62 %
Al ₂ O ₃ + SiO ₂	26,44 %	19,46 %	16,40 %	6,44 %
Fe ₂ O ₃ total	31,54 %	33,70 %	27,68 %	37,48 %
Fe ₂ O ₃ actif (Fe ₂ O ₃ soluble dans CH ₃ COOH)	8,54 %de	3,29 %de	3,50 %de	9,62 %de
	Fe ₂ O ₃ total	Fe ₂ O ₃ total	Fe ₂ O ₃ total	Fe ₂ O ₃ total
MnO ₂	28,65 %	31,30 %	37,34 %	35,58 %
CaO	1,60 %	1,38 %	1,72 %	3,70 %
MgO	0,45 %	0,32 %	0,38 %	0,65 %
Na ₂ O	0,00 %	0,03 %	0,00 %	0,00 %
pH d'une suspension aqueuse (1g de minerai + 10g d'eau)	6,5	7,1	7	7
Dureté	2 - 2,5	2 - 2,5	2 - 2,5	1,5 - 2
Densité	2,4 g/cm ³	2,6 g/cm ³	2,5 g/cm ³	2,45 g/cm ³
Couleur	brun-noire	brun-noire	brun-noire	brun-noire

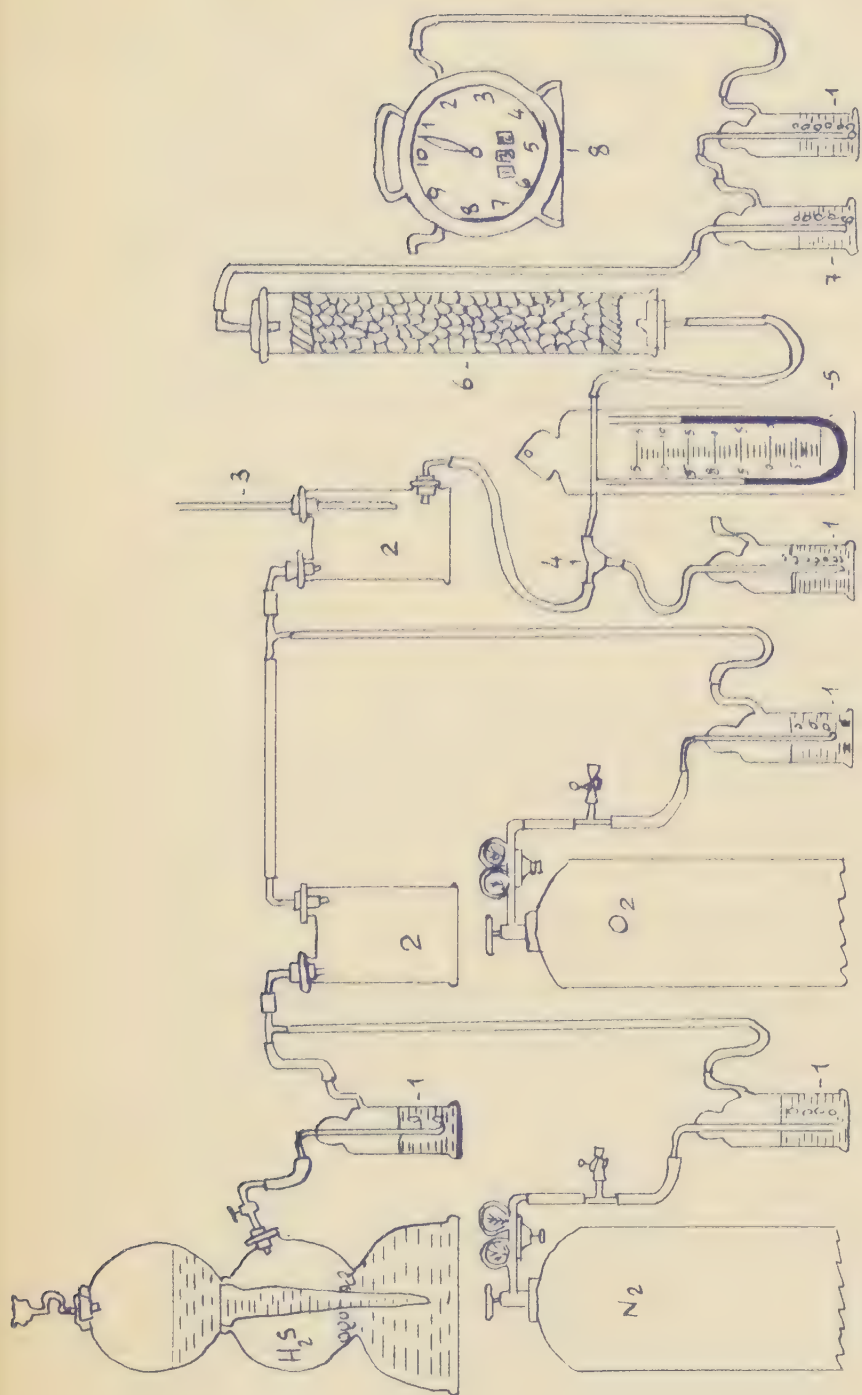
4.1.2. Essais faits pour étudier la capacité de fixation
de H_2S du minerai turc d'Emet

Avec un échantillon de composition 19,62 % de Fe_2O_3 et 25,30 % de MnO_2 , nous avons préparé différents mélanges que nous indiquons dans le tableau XX et étudié les capacités de sulfuration de chacun d'eux avec le H_2S pur et à l'aide de l'appareil que nous voyons sur la figure 48.

Les masses sont préparées avec du minerai sous forme de poudre fine (passant le tamis 0,09 DIN 1171).

Tableau XX : Capacité de fixation de H_2S pur de différentes masses préparées à partir de minerai turc d'Emet, de sciure de bois, d'adjuvants et d'eau.

N°	Masses préparées		Capacité de fixation de H_2S en g S/100g de ² minerai sec
	Minerai	Matières additionnées	
1	10g	2g sciure de bois + 3g H_2O	18,09
2	10g	2g sciure de bois + 0,3g $CaCO_3$ + 3g H_2O	13,49
3	10g	2g sciure de bois + 0,3g $MgCO_3$ + 3g H_2O	10,93
4	10g	2g sciure de bois + 0,3g Na_2CO_3 + 3g H_2O	34,77
5	10g	2g sciure de bois + 2g Na_2CO_3 + 3g H_2O	31,45
6	10g	2g sciure de bois + 0,3g Na_2CO_3 + 0,3g $CaCO_3$ + 3g H_2O	17,75
7	10g	2g sciure de bois + 0,5g Na_2CO_3 + 0,5g $CaCO_3$ + 3g H_2O	14,27



1- Flacon laveur (H_2O).

2- Flacon mélangeur.

3- Thermomètre.

4- Robinet à 3 voies.

5- Manomètre.

6- Colonne d'absorption.

7- Placon laveur $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$.

8- Compteur de débit.

Fig. 43. Absorption de H_2S dilué par la masse épurante à base d'oxyde de manganèse, en présence de O_2 .

Ces résultats montrent que l'addition du CaCO_3 et du MgCO_3 provoque une diminution de la capacité de fixation de H_2S du minerai, tandis que celle du Na_2CO_3 l'augmente. Cependant, l'augmentation de la quantité du Na_2CO_3 commence à provoquer une diminution de la capacité. La raison est sans doute que Na_2CO_3 commence à gêner la diffusion de H_2S dans la masse.

Des essais de fixation de H_2S dilué ont été entrepris avec le gaz à l'eau de Winkler de composition moyenne.

CO_2	: 22,0 % en vol.
CO	: 33,5 % en vol.
H_2	: 39,0 % en vol.
CH_4	: 3,0 % en vol.
N_2	: 2,2 % en vol.
H_2S	: 3 g/m ³ n
$\text{COS} + \text{CS}_2$	: 300 mg/m ³ n

Les résultats obtenus avec les masses préparées à partir de minerai turc d'Emet, de sciure de bois et d'autres adjuvants sont donnés dans le tableau XXI.

Tableau XXI : Capacité de fixation de H_2S dilué par le gaz à l'eau, de différentes masses préparées à partir de minerai d'Emet et d'adjuvants

N°	Masses préparées		Capacité de fixation de H_2S en g S/100g de ² minerai sec
	Minerai	Matières additionnées	
1	10g	2g sciure de bois + 3g H_2O	11,26
2	10g	2g sciure de bois + 0,3g $MgCO_3$ + 3g H_2O	16,12
3	10g	2g sciure de bois + 0,3g $CaCO_3$ + 3g H_2O	18,77
4	10g	2g sciure de bois + 0,3g Na_2CO_3 + 3g H_2O	29,52

L'addition du $CaCO_3$ et du $MgCO_3$ favorise la fixation de H_2S . Le gaz carbonique du gaz à l'eau de Winkler provoque une diminution de la fixation de H_2S de la masse à cause de son caractère acide, tandis que $CaCO_3$ et $MgCO_3$ empêchent l'acidification de la masse et ainsi favorisent la réaction de fixation de H_2S sur le minerai en question.

4.2. Essais à l'échelle industrielle

Nous avons fait les essais techniques à l'échelle industrielle à l'usine d'engrais et de produits chimiques azotés de la Société Anonyme Turque de l'Industrie de l'Azote (AZOT SANAYII T.A.S) à KUTAHYA (TURQUIE) avec le gaz à l'eau de Winkler et le minerai turc d'Emet dans le système d'épuration dans des tours à revivification continue.

4.2.1. Nature et composition du gaz

Le gaz d'essai est préparé à partir des lignites régionaux gazéifiés dans deux générateurs de Winkler. La composition de ce gaz varie approximativement dans les proportions suivantes :

CO_2	: 20-25 % en vol.
CO	: 33-35 % en vol.
H_2	: 38-40 % en vol.
CH_4	: 1-3 % en vol.
O_2	: 0,1-0,2 % en vol.
N_2	: 4-6 % en vol.
H_2S	: 2-4 g/m ³ n
$\text{COS} + \text{CS}_2$	: 100-300 mg/m ³ n

4.2.2. Tours d'épuration

L'installation de désulfuration comprend 4 tours métalliques de hauteur 10 m, diamètre 9 m, nombre de claies 14, espace entre deux claies 65 cm, épaisseur des couches 50 cm, surface de chaque couche 63,6 m². Chaque tour comporte donc 14 couches parallèles de 63,6 m², soit au total une surface de 890 m² environ. Le débit maximum est de 18000 m³/h. Généralement, les tours purifient 16000 à 17000 m³/h; la vitesse de passage à travers la masse épurante est de 5 à 5,5 mm/sec.

L'installation comporte un poste d'injection d'oxygène; le point d'injection étant placé soit sur le collecteur d'entrée

de gaz, soit sur chaque tour; chacune de ces tours est munie d'une tuyauterie d'arrivée de vapeur et de NH_3 . Les débits, pressions et températures du gaz sont mesurés automatiquement. Ce système de tours réalise une épuration sèche à revivification continue. Trois tours sont en marche, la quatrième est en réserve.

4.2.3. Conditions de marche

Avec le minerai turc d'Emet nous avons préparé le mélange suivant et rempli les tours :

Minerai turc d'Emet	: 63 % en poids
Sciure de bois	: 10 % en poids
Chaux (CaO)	: 2 % en poids
Eau dosée pour obtenir	25 % d'humidité

Après remplissage et fermeture de chaque tour nous avons attendu un jour et prélevé un échantillon de l'air dans la tour. L'analyse de cet échantillon nous a montré que l'oxygène de l'air enfermé dans les tours est absorbé par la masse fraîche, c'est-à-dire par le constituant d'oxyde de manganèse -(III) qui s'accompagne de MnO_2 du minerai et qui s'oxyde au degré supérieur en présence de chaux (matière alcaline). Ce phénomène est très important pour la pratique, parce qu'il sera possible d'augmenter les capacités de fixation des matières à base d'oxydes de manganèse -(III) naturels, en faisant passer lentement un courant d'air dans les tours remplies.

4.2.4. Résultats d'essais d'exploitation

Il avait été prévu que la masse devait se saturer jusqu'à une teneur en soufre de 40 %, la revivification in situ étant suffisante. Mais après quelques mois de fonctionnement, la tour d'entrée présenta rapidement, en l'espace de quelques jours, une perte de charge importante, provoquant de **temps en temps** le délutage des gardes hydrauliques des appareils situés en amont de l'épuration.

Les différents efforts faits pour obtenir une revivification in situ restèrent vains et il fallut se résigner à procéder à la régénération à l'air.

A l'examen de la matière il fut constaté :

1°) Que la face de la matière en contact avec l'arrivée du gaz, sur une épaisseur de 10 cm environ, avait bien travaillé avec des teneurs en soufre variant, généralement, entre 13-20 % de soufre sec. Toutes les couches étaient très dures et sèches, si bien qu'il fallut les attaquer à la pioche. Les pertes de charge s'expliquaient par ce durcissement. Par suite de l'inversion du gaz, les deux faces de chaque couche présentaient le même phénomène.

2°) Que la matière située dans le milieu de chaque couche n'avait pas pu absorber suffisamment de H_2S , sa teneur en soufre étant en moyenne de 9 % (voir tableau XXII).

Après broyage et revivification à l'air, la matière fut mélangée et remise en tour.

Cette tour a été de nouveau placée en première position, comme tour d'entrée. Elle a fonctionné cette fois jusqu'à une teneur moyenne en soufre de 36 %; dans certaines faces des couches il y eut un enrichissement de 40 à 50 % de soufre (tableau XXIII). Dans ce dernier cas, l'examen de la matière nous a montré presque les mêmes résultats que les précédents. Les faces de la matière dans les couches étaient dures et sèches, tandis que les milieux étaient relativement moins durs et moins secs.

Pendant ces travaux d'exploitation, la vitesse de passage du gaz était 5-5,5 mm/sec. environ, correspondant à la puissance nominale de l'installation. Teneur en H_2S : 2-3g/m³n. A l'entrée, on a injecté au gaz 0,50-1,00 g NH_3 /m³ et une quantité de O_2 pur de telle sorte que le gaz en contient à la sortie moins de 0,2 %. A l'entrée de l'installation le gaz est toujours saturé de vapeur d'eau. Pour régulariser la température et compenser la perte d'humidité de la matière la vapeur est introduite à l'entrée de la tour. La température du gaz à la sortie variati entre 40° et 50°C. Au-dessous de 40°C, avec la même vitesse de passage nominale du gaz, la masse devient paresseuse.

Il est intéressant de noter que, pendant ces travaux d'exploitation, les deux premières tours ont réalisé toute l'épuration; la troisième ne fonctionnait que comme tour de

garde. Par suite de la grande facilité d'absorption de la matière et de la faible vitesse de passage du gaz, la plus grande partie du H_2S était retenue dans les deux premières tours et surtout dans les surfaces d'attaque des couches.

Au commencement de la mise en route, il y avait seulement une absorption de H_2S . L'absorption de O_2 , à cette période, était si faible, qu'elle peut être négligée. Quelques jours après, l'absorption de O_2 s'augmentait peu à peu et devenait remarquable. Il existait alors une absorption conjuguée de H_2S et de O_2 , mais dans une proportion variable : la quantité de H_2S n'étant pas à chaque instant constante, il était difficile de constater une absorption conjuguée de H_2S et de O_2 dans une proportion stoechiométrique. Cependant ces faits sont en accord avec ceux que nous avons observés au cours des essais (en 3.2.1 et 3.2.2) et sont justiciables de la même explication .

Tableau XXII : Résultats d'absorption de H_2S d'une tour à revivification continue fonctionnant comme tour d'entrée en (marche avant) avec une matière active à base d'oxyde de manganèse naturel (minerai turc d'Emet) laquelle se durcit en quelques mois d'exploitation.

Couches	% de teneur en soufre sur sec			
	dessus	milieu	dessous	moyenne
1	14,20	7,12	13,45	11,59
2	10,32	5,80	12,27	9,46
3	20,10	12,65	17,24	16,66
4	13,65	7,15	12,70	11,16
5	16,85	9,10	17,35	14,43
6	15,46	9,45	14,20	13,03
7	22,12	14,08	19,65	18,61
8	17,30	6,27	13,00	12,19
9	18,72	10,25	20,60	16,52
10	15,36	7,40	16,22	12,99
11	24,10	16,48	25,10	21,91
12	16,05	6,85	14,67	12,52
13	14,00	7,60	16,35	12,65
14	16,26	8,20	13,48	12,31
moyenne	16,67	9,17	16,16	14,00

Tableau XXIII : Résultats d'absorption de H_2S d'une tour à revivification continue travaillant comme tour d'entrée en (marche avant) avec une matière à base d'oxyde de manganèse (minerai turc d'Emet) usagée de 14 % de soufre.

Couches (du haut en bas)	% de teneur en soufre sur sec						Rapport S libre S combiné
	Soufre libre			Soufre combiné oxygéné	Soufre total		
	dessus	dessous					
		milieu	moyenne				
1	32,61	26,13	27,54	28,76	2,44	31,20	11,78
2	32,15	33,09	42,64	35,96	2,48	38,44	14,50
3	36,90	28,39	31,94	32,41	2,69	35,10	12,04
4	33,03	24,54	32,79	30,12	2,30	32,38	13,09
5	48,75	38,42	39,20	42,12	2,54	44,66	16,58
6	31,37	30,03	33,19	31,53	2,50	34,03	12,61
7	50,34	37,94	34,61	40,96	2,34	43,30	17,50
8	37,72	33,35	31,42	34,16	2,96	37,17	11,54
9	30,48	20,36	27,02	25,95	2,02	27,97	12,84
10	34,44	32,84	41,96	36,41	2,93	39,34	12,42
11	41,90	34,98	30,82	35,90	2,50	38,43	14,36
12	33,36	31,97	26,97	30,76	2,21	32,97	13,91
13	41,17	36,88	36,33	38,12	2,46	40,58	15,49
14	24,68	24,74	29,85	26,42	2,79	29,21	9,46
moyenne	36,35	30,97	33,30	33,54	2,51	36,05	13,36

5. CONCLUSION GENERALE

1) Malgré les différentes compositions et textures, les oxydes de manganèse -(III) et -(IV) possèdent un parallélisme de caractère chimique vis-à-vis de H_2S . La cinétique de fixation de H_2S par ces oxydes obéit aux mêmes lois. La variation du volume de H_2S absorbé, en fonction du temps, est d'allure hyperbolique. La vitesse de fixation est proportionnelle à chaque instant au carré du volume de H_2S nécessaire à saturer le reste de l'oxyde dans la masse; autrement dit : elle est proportionnelle au carré de la quantité de l'oxyde restant dans la masse. Les résultats obtenus avec l'hydrogène sulfuré dilué par l'azote, montrent que la variation de la vitesse de fixation de H_2S , en fonction de concentration de ce dernier, est approximativement linéaire.

2) L'action conjuguée de H_2S et de O_2 sur les oxydes de manganèse -(III) et -(IV) permet un enrichissement en soufre de plus de 100 % sur l'oxyde suivant la concentration en $(H_2S + 1/2 O_2)$ du gaz employé et la nature de la masse étudiée.

3) Les échantillons des oxydes de manganèse -(III) et -(IV) préparés par voie humide sont les plus réactifs vis-à-vis de l'hydrogène sulfuré. Comme on sait déjà, il y a longtemps, que les oxydes de manganèse -(III) et -(IV) préparés par voie humide sont, généralement, du type gamma.

Les échantillons obtenus par voie sèche sont, généralement, peu actifs. De toute façon, les réactivités de différents échantillons dépend, en premier plan, de leur mode et de la température de préparation du traitement thermique dans l'air, dans l'eau pure ou solution salée, des matières adjuvantes, etc...

4) Les oxydes de manganèse -(III) et -(IV) sont des matières très intéressantes pour extraire de l'hydrogène sulfuré des mélanges gazeux, soit dans le système d'épuration sèche en tours à revivification continue, soit dans celui d'épuration sèche fine sans présence de O_2 pour un gaz qui a déjà été purifié par voie humide.

Il est bon d'ajouter une certaine quantité de matière alcaline, de préférence de Na_2CO_3 , même un peu de Fe_2O_3 au mélange préparé comme masse épurante. En cas d'application industrielle le Na_2CO_3 se transforme en $NaHCO_3$ avec le CO_2 du gaz traité. Mais, en introduisant, de temps en temps, de la vapeur d'eau surchauffée dans les tours, ce dernier se décompose en donnant Na_2CO_3 qui est nécessaire pour assurer une alcalinité convenable, afin que la masse fixe bien de H_2S et se revivifie bien avec de l'oxygène.

5) Les résultats obtenus avec les oxydes de manganèse synthétiques ont été généralisés à des oxydes naturels : Pyrolusites ; cette généralisation a conduit à une conduite rationnelle des opérations d'épuration des gaz industriels, gaz à l'eau contenant de 2 à 4 g/H₂S par m³.

B I B L I O G R A P H I E

1. O. GLEMSER et G. GATTOW : Naturwissenschaften, 1960, 47, 59.
2. J. ATTENBURROW, A.F.B. CAMERON, J.H. CHAPMAN, R.M. EVANS, B.A. HEMS, A.B.A. JANSEN et T. WALKER : J. Chem. Soc., 1952, 1094.
3. P. PASCAL : Nouveau Traité de Chimie Minérale, 1960, tome XVI, p. 758-801, 927-930, 1035, 1041, 1043-1044; tome XIII, Fasc. II, p. 1426-1427, 1429.
4. I.M. KOLTHOFF and R. BELCHER : Volumetric Analysis III, 1957, p. 284, 372-373.
5. RICHARD SCHRADER und Mitarbeitern. Freiburger Forschungshefte, A 292, Angewandte Natur-Wissenschaften. Leipzig, 1964.
6. TREADWELL - Marcel BOLL: Manuel de Chimie Analytique, t. II, 1948, p. 566.
7. G. CHARLOT : Analyse quantitative Minérale, 1966, p. 923.
8. KALESORY TRAORE : Décomposition de bioxyde de manganèse et de sulfure de rhénium, Bull. Soc. Ch. Fr. février 1964, p. 274-281.
9. J.P.GABANO et J.P.BRENET : ^{chimie pure} XVIIe Congrès International de ^{et Appliquée}, 1957, Paris, Edit. Sèdes, Paris.
10. André MICHEL : Etude de la réaction de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes de fer, Bull. Soc. ch. Fr. 1955, 5, 22, 1187; 1956, 5, 23, 283 et 454; 1957; 577.
11. A. MICHEL et J. BENARD : Chimie Minérale, 1964, p. 610-613.
12. G. PANNETIER et P. SOUCHAY : Chimie Générale, Cinétique Chimique, 1964, p. 327, 347-351.
13. Jacques ROUSSEAU, Michel V. MATHIEU et Boris IMELIK : Etude de l'oxydation de l'oxyde de carbone par un bioxyde de manganèse gamma.
1. Propriété physicochimique du catalyseur, Bull. Soc. Ch. Fr., août 1966, p. 2608-2613.
14. Jacques ROUSSEAU, Michel V. MATHIEU et Boris IMELIK : Etude de l'adsorption physique d'argon sur un bioxyde de manganèse, Bulletin de la Société Chimique de France, Avril 1967, p. 1375.

15. Gérard COEFFIER et Jean BRENET : Contribution à l'étude des mécanismes de réduction chimique d'un bioxyde de manganèse type gamma, Bull. Soc. Ch. Fr., novembre 1964, p. 2835-2839.
16. Jean-Claude BLOCH, Jacqueline BOISSIER et Guy OURISSON : Activité oxydante des oxydes de manganèse -(IV) et structure cristalline, Bull. Soc. Ch. Fr., mars 1961, p. 540-543.
17. F. SCHUSTER : Laboratoriumsbuch für Gaswerke und Gasbetriebe aller Art. Verl. von WILHELM KNAPP, Halle (Saale) 1948.

